THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

en vue de l'obtention du titre de Docteur 3e Cycle

Spécialité : LUBRIFICATION ET LUBRIFIANTS

par

Forough BANIHACHEMI-FAZILAT

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DES STRUCTURES SUR LES PROPRIETES LUBRIFIANTES DE NOUVEAUX ESTERS ALCENYL ET ALCOYL SUCCINIQUES

Soutenue le 31 janvier 1973 devant la Commission du Jury

| | | |
|---|---|---|
| Président | : | M. CAUQUIS |
| Examinateurs | : | Mme BONNIER |
| | | M. SILLION |

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

en vue de l'obtention du titre de Docteur 3e Cycle

Spécialité : LUBRIFICATION ET LUBRIFIANTS

par

Forough BANIHACHEMI-FAZILAT

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DES STRUCTURES SUR LES PROPRIETES LUBRIFIANTES DE NOUVEAUX ESTERS ALCENYL ET ALCOYL SUCCINIQUES

Soutenue le 31 janvier 1973 devant la Commission du Jury

Président : M. CAUQUIS

Examinateurs : Mme BONNIER
M. SILLION

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | ANGLES D'AURIAC Paul | Mécanique des fluides |
| | ARNAUD Georges | Clinique des maladies infectieuses |
| | ARNAUD Paul | Chimie |
| | AUBERT Guy | Physique |
| | AYANT Yves | Physique approfondie |
| Mme | BARBIER Marie-Jeanne | Electrochimie |
| MM. | BARBIER Jean-Claude | Physique expérimentale |
| | BARBIER Reynold | Géologie appliquée |
| | BARJON Robert | Physique nucléaire |
| | BARNOUD Fernand | Biosynthèse de la cellulose |
| | BARRA Jean-René | Statistiques |
| | BARRIE Joseph | Clinique Chirurgicale |
| | BENOIT Jean | Radioélectricité |
| | BERNARD Alain | Mathématiques Pures |
| | BESSON Jean | Electrochimie |
| | BEZES Henri | Chirurgie générale |
| | BLAMBERT Maurice | Mathématiques Pures |
| | BOLLIET Louis | Informatique (IUT B) |
| | BONNET Georges | Electrotechnique |
| | BONNET Jean-Louis | Clinique ophtalmologique |
| | BONNET-EYMARD Joseph | Pathologie médicale |
| | BONNIER Etienne | Electrochimie Electrométallurgie |
| | BOUCHERLE André | Chimie et Toxicologie |
| | BOUCHEZ Robert | Physique nucléaire |
| | BOUSSARD Jean-Claude | Mathématiques Appliquées |
| | BRAVARD Yves | Géographie |
| | BRISSONNEAU Pierre | Physique du Solide |
| | BUYLE-BODIN Maurice | Electronique |
| | CABANAC Jean | Pathologie chirurgicale |
| | CABANEL Guy | Clinique rhumatologique et hydrologie |
| | CALAS François | Anatomie |
| | CARRAZ Gilbert | Biologie animale et pharmacodynamie |
| | CAU Gabriel | Médecine légale et Toxicologie |
| | CAUQUIS Georges | Chimie organique |
| | CHABAUTY Claude | Mathématiques Pures |
| | CHARACHON Robert | Oto-Rhino-Laryngologie |
| | CHATEAU Robert | Thérapeutique |
| | CHENE Marcel | Chimie papetière |
| | COEUR André | Pharmacie chimique |
| | CONTAMIN Robert | Clinique gynécologique |
| | COUDERC Pierre | Anatomie Pathologique |
| | CRAYA Antoine | Mécanique |
| Mme | DEBELMAS Anne-Marie | Matière médicale |
| MM. | DEBELMAS Jacques | Géologie générale |
| | DEGRANGE Charles | Zoologie |
| | DESRE Pierre | Métallurgie |
| | DESSAUX Georges | Physiologie animale |
| | DODU Jacques | Mécanique appliquée |
| | DOLIQUE Jean-Michel | Physique des plasmas |
| | DREYFUS Bernard | Thermodynamique |
| | DUCROS Pierre | Cristallographie |
| | DUGOIS Pierre | Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie |
| | FAU René | Clinique neuro-psychiatrique |
| | FELICI Noël | Electrostatique |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | GAGNAIRE Didier | Chimie physique |
| | GALLISSOT François | Mathématiques Pures |
| | GALVANI Octave | Mathématiques Pures |
| | GASTINEL Noël | Analyse numérique |
| | GEINDRE Michel | Electroradiologie |
| | GERBER Robert | Matnématiques Pures |
| | GIRAUD Pierre | Géologie |
| | KLEIN Joseph | Mathématiques Pures |
| Mme | KOFLER Lucie | Botanique et Physiologie végétale |
| MM. | KOSZUL Jean-Louis | Mathématiques Pures |
| | KRAVTCHENKO Julien | Mécanique |
| | KUNTZMANN Jean | Mathématiques Appliquées |
| | LACAZE Albert | Thermodynamique |
| | LACHARME Jean | Biologie végétale |
| | LAJZEROWICZ Joseph | Physique |
| | LATREILLE René | Chirurgie générale |
| | LATURAZE Jean | Biochimie pharmaceutique |
| | LAURENT Pierre | Mathématiques Appliquées |
| | LEDRU Jean | Clinique médicale B |
| | LLIBOUTRY Louis | Géophysique |
| | LOUP Jean | Géographie |
| Mle | LUTZ Elisabeth | Mathématiques Pures |
| MM. | MALGRANGE Bernard | Mathématiques Pures |
| | MALINAS Yves | Clinique obstétricale |
| | MARTIN-NOEL Pierre | Seméiologie médicale |
| | MASSEPORT Jean | Géographie |
| | MAZARE Yves | Clinique médicale A |
| | MICHEL Robert | Minéralogie et Pétrographie |
| | MOURIQUAND Claude | Histologie |
| | MOUSSA André | Chimie nucléaire |
| | NEEL Louis | Physique du Solide |
| | OZENDA Paul | Botanique |
| | PAUTHENET René | Electrotechnique |
| | PAYAN Jean-Jacques | Mathématiques Pures |
| | PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique |
| | PERRET René | Servomécanismes |
| | PILLET Emile | Physique industrielle |
| | RASSAT André | Chimie systématique |
| | RENARD Michel | Thermodynamique |
| | REULOS René | Physique industrielle |
| | RINALDI Renaud | Physique |
| | ROGET Jean | Clinique de pédiatrie et de puériculture |
| | SANTON Lucien | Mécanique |
| | SEIGNEURIN Raymond | Microbiologie et Hygiène |
| | SENGEL Philippe | Zoologie |
| | SILBERT Robert | Mécanique des fluides |
| | SOUTIF Michel | Physique générale |
| | TANCHE Maurice | Physiologie |
| | TRAYNARD Philippe | Chimie générale |
| | VAILLAND François | Zoologie |
| | VALENTIN Jacques | Physique Nucléaire |
| | VAUQUOIS Bernard | Calcul électronique |
| Mme | VERAIN Alice | Pharmacie galénique |
| M. | VERAIN André | Physique |
| Mme | VEYRET Germaine | Géographie |
| MM. | VEYRET Paul | Géographie |
| | VIGNAIS Pierre | Biochimie médicale |
| | YOCCOZ Jean | Physique nucléaire théorique |

PROFESSEURS ASSOCIES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BULLEMER Bernhard | Physique |
| | HANO JUN-ICHI | Mathématiques Pures |
| | STEPHENS Michaël | Mathématiques Appliquées |

PROFFESSEURS SANS CHAIRE

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BEAUDOING André | Pédiatrie |
| Mme | BERTRANDIAS Françoise | Mathématiques Pures |
| MM. | BERTRANDIAS Jean-Paul | Mathématiques appliquées |
| | BIAREZ Jean-Pierre | Mécanique |
| | BONNETAIN Lucien | Chimie minérale |
| Mme | BONNIER Jane | Chimie générale |
| MM. | CARLIER Georges | Biologie végétale |
| | COHEN Joseph | Electrotechnique |
| | COUMES André | Radioélectricité |
| | DEPASSEL Roger | Mécanique des Fluides |
| | DEPORTES Charles | Chimie minérale |
| | GAUTHIER Yves | Sciences biologiques |
| | GAVEND Michel | Pharmacologie |
| | GERMAIN Jean-Pierre | Mécanique |
| | GIDON Paul | Géologie et Minéralogie |
| | GLENAT René | Chimie organique |
| | HACQUES Gérard | Calcul numérique |
| | JANIN Bernard | Géographie |
| Mme | KAHANE Josette | Physique |
| MM. | MULLER Jean-Michel | Thérapeutique |
| | PERRIAUX Jean-Jacques | Géologie et minéralogie |
| | POULOUJADOFF Michel | Electrotechnique |
| | REBECQ Jacques | Biologie (CUS) |
| | REVOL Michel | Urologie |
| | REYMOND Jean-Charles | Chirurgie générale |
| | ROBERT André | Chimie papetière |
| | DE ROUGEMONT Jacques | Neurochirurgie |
| | SARRAZIN Roger | Anatomie et chirurgie |
| | SARROT-REYNAULD Jean | Géologie |
| | SIBILLE Robert | Construction Mécanique |
| | SIROT Louis | Chirurgie générale |
| Mme | SOUTIF Jeanne | Physique générale |

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

| | | |
|---|---|---|
| Mle | AGNIUS-DELORD Claudine | Physique pharmaceutique |
| | ALARY Josette | Chimie analytique |
| MM. | AMBLARD Pierre | Dermatologie |
| | AMBROISE-THOMAS Pierre | Parasitologie |
| | ARMAND Yves | Chimie |
| | BEGUIN Claude | Chimie organique |
| | BELORIZKY Elie | Physique |
| | BENZAKEN Claude | Mathématiques Appliquées |
| | BILLET Jean | Géographie |
| | BLIMAN Samuel | Electronique (EIE) |
| | BLOCH Daniel | Electrotechnique |
| Mme | BOUCHE Liane | Mathématiques (CUS) |
| MM. | BOUCHET Yves | Anatomie |
| | BOUVARD Maurice | Mécanique des Fluides |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BRODEAU François | Mathématiques (IUT B) |
| | BRUGEL Lucien | Energétique |
| | BUISSON Roger | Physique |
| | BUTEL Jean | Orthopédie |
| | CHAMBAZ Edmond | Biochimie médicale |
| | CHAMPETIER Jean | Anatomie et organogénèse |
| | CHIAVERINA Jean | Biologie appliquée (EFP) |
| | CHIBON Pierre | Biologie animale |
| | COHEN-ADDAD Jean-Pierre | Spectrométrie physique |
| | COLOMB Maurice | Biochimie médicale |
| | CONTE René | Physique |
| | COULOMB Max | Radiologie |
| | CROUZET Guy | Radiologie |
| | DURAND Francis | Métallurgie |
| | DUSSAUD René | Mathématiques (CUS) |
| Mme | ETERRADOSSI Jacqueline | Physiologie |
| MM. | FAURE Jacques | Médecine légale |
| | GENSAC Pierre | Botanique |
| | GIDON Maurice | Géologie |
| | GRIFFITHS Michaël | Mathématiques Appliquées |
| | GROULADE Joseph | Biochimie médicale |
| | HOLLARD Daniel | Hématologie |
| | HUGONOT Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| | IDELMAN Simon | Physiologie animale |
| | IVANES Marcel | Electricité |
| | JALBERT Pierre | Histologie |
| | JOLY Jean-René | Matnématiques Pures |
| | JOUBERT Jean-Claude | Physique du Solide |
| | JULLIEN Pierre | Mathématiques Pures |
| | KAHANE André | Physique générale |
| | KUHN Gérard | Physique |
| | LACOUME Jean-Louis | Physique |
| Mme | LAJZEROWICZ Jeannine | Physique |
| MM. | LANCIA Roland | Physique atomique |
| | LE JUNTER Noël | Electronique |
| | LEROY Philippe | Mathématiques |
| | LOISEAUX Jean-Marie | Physique Nucléaire |
| | LONGEQUEUE Jean-Pierre | Physique Nucléaire |
| | LUU DUC Cuong | Chimie Organique |
| | MACHE Régis | Physiologie végétale |
| | MAGNIN Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| | MARECHAL Jean | Mécanique |
| | MARTIN-BOUYER Michel | Chimie (CUS) |
| | MAYNARD Roger | Physique du Solide |
| | MICHOULIER Jean | Physique (IUT "A") |
| | MICOUD Max | Maladies infectieuses |
| | MOREAU René | Hydraulique (INP) |
| | NEGRE Robert | Mécanique |
| | PARAMELLE Bernard | Pneumologie |
| | PECCOUD François | Analyse (IUT B) |
| | PEFFEN René | Métallurgie |
| | PELMONT Jean | Physiologie animale |
| | PERRET Jean | Neurologie |
| | PERRIN Louis | Pathologie expérimentale |
| | PFISTER Jean-Claude | Physique du Solide |
| | PHELIP Xavier | Rhumatologie |
| Mle | PIERY Yvette | Biologie animale |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | RACHAIL Michel | Médecine interne |
| | RACINET Claude | Gynécologie et obstétrique |
| | RENAUD Maurice | Chimie |
| | RICHARD Lucien | Botanique |
| Mme | RINAUDO Marguerite | Chimie macromoléculaire |
| MM. | ROMIER Guy | Mathématiques (IUT B) |
| | SHOM Jean-Claude | Chimie Générale |
| | STIEGLITZ Paul | Anesthésiologie |
| | STOEBNER Pierre | Anatomie Pathologique |
| | VAN CUTSEM Bernard | Mathématiques Appliquées |
| | VEILLON Gérard | Mathématiques Appliquées (INP) |
| | VIALON Pierre | Géologie |
| | VOOG Robert | Médecine interne |
| | VROUSSOS Constantin | Radiologie |
| | ZADWORNY François | Electronique |

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BOUDOURIS Georges | Radioélectricité |
| | CHEEKE John | Thermodynamique |
| | GOLDSCHMIDT Hubert | Mathématiques |
| | SIDNEY STUARD | Mathématiques Pures |
| | YACOUD Mahmoud | Médecine légale |

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

| | | |
|---|---|---|
| Mme | BERIEL Hélène | Physiologie |
| Mme | RENAUDET Jacqueline | Microbiologie |

Fait le 30 Mai 1972

Je remercie Monsieur G. CAUQUIS, Professeur à la Faculté de Sciences de Grenoble, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse

Je remercie également Madame J. BONNIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble et Monsieur B. SILLION, Adjoint au Direct de l'Etablissement de Recherche de Grenoble de l'Institut Français du Pétr d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je suis reconnaissante à Monsieur NAVARRE, Président Direct Général, à Monsieur BALACEANU, Directeur Général Adjoint et à Monsieur de GAUDEMARIS, Directeur de l'Etablissement de Grenoble, de m'avoir accordé l'autorisation d'effectuer ce travail dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole à Grenoble.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur SILLION pour sa bienveillance et l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de ce travail.

Je remercie tout le personnel du Département de Recherche p son amicale collaboration ; je remercie en particulier Madame ARTIGUEBIEIL Messieurs BAUMGARTNER, BEDAGUE et RABILLOUD, ainsi que Madame MOUTARDE et Monsieur ALBARIC qui ont donné à ce travail sa forme définitive.

# SOMMAIRE


Page

Introduction

Chapitre I - Lubrifiants synthétiques 2

Chapitre II - Synthèse des esters alcényl-succiniques

I - Rappel bibliographique 7

1. Esters utilisables comme lubrifiants 7

- les esters simples 7
- les esters hydrogénés 8

2. Esters utilisables en tant qu'additifs 9

- polyesters 9
- esters contenant des composés inorganiques 10
- lactone-esters 12
- esters sulfurés 13

II - Synthèses faites au laboratoire

1. Synthèse des différents anhydrides ou acides 14

- les anhydrides alcényl-succiniques 14
- dimères d'acides ou anhydrides alcényl-succiniques 17
- homopolymère de l'anhydride maléique 17

2. Chimie des acides alcényl-succiniques 18

- hydrolyse 18
- hydrolyse partielle 18
- estérification partielle 19
- effet de l'humidité de l'air 20

3. Synthèse des esters 20

- réaction d'estérification par des mono-alcools 20
- réaction d'hydrogénation 22
- estérification par un diol 23
- formation de lactone-ester 23

Chapitre III - Résultats et discussion des propriétés des triesters et diesters synthétisés

- viscosité et indice de viscosité 26
- point de figeage 31
- stabilité thermique 33
- stabilité à l'oxydation 37
- volatilité 37

Chapitre IV - Résultats et discussion des propriétés des autres esters synthétisés

- polyesters 41
- lactone-esters 43

Conclusion 44

Partie expérimentale

I - Synthèse des anhydrides

1.1 Synthèse des différents anhydrides alcényl-succiniques 45
1.2 Essai de dimérisation des anhydrides alcényl-succiniques 48
1.3 Homopolymérisation de l'anhydride maléique 49

II - Synthèse des esters

II-1. Synthèse des triesters et diesters 50
Synthèse des esters hydrogénés 56
Synthèse des polyesters 57
Synthèse des lactone-esters 58

ANNEXE

Analyse des produits 60

BIBLIOGRAPHIE 62

# INTRODUCTION

Le concept de lubrification est assez difficile à préciser ; il est lié aux propriétés rhéologiques du produit, à ses caractéristiques d'écoulement, à son aptitude à former des films...etc... mais aussi à la capacité que possède la molécule de s'adsorber sur les surfaces métalliques

Les mécaniciens disent qu'à tout problème de lubrification peut correspondre une solution mécanique ; cela est sans doute exact, mais les chimistes, en améliorant sans cesse les lubrifiants, permettent aux mécaniciens de choisir les solutions les plus simples.

Ce qui était vrai dans l'antiquité pour la lubrification de mouvements simples et lents (on a retrouvé les traces de graissage dans l'Egypte ancienne) est encore plus vrai de nos jours et l'on peut dire que tout progrès dans les moteurs est lié à un progrès dans le domaine des lubrifiants.

C'est précisément ce souci de performances accrues qui est à la base des recherches dans le domaine des lubrifiants synthétiques. S'il est possible de prévoir avec des approximations assez grossières les propriétés d'un lubrifiant en fonction de la structure chimique (ester carboxylique, phosphorique, silicique, siloxane, hydrocarbure, etc...), il reste néanmoins de nombreux travaux à faire dans une même série pour essayer de dégager des relations propriétés-structure plus fines.

L'objet de ce travail est précisément d'étudier des nouveaux lubrifiants synthétiques de la série des esters carboxyliques dérivés des acides alcényl et alcoyl succiniques.

Avant d'aborder la description de nos résultats et l'influen de la structure chimique sur les propriétés physico-chimiques des lubrifian (chapitre III, IV), nous rappellerons dans un premier chapitre l'importance de l'utilisation de lubrifiants synthétiques et la synthèse de ceux-ci.

...

# C H A P I T R E  I

## Lubrifiants synthétiques

Aucun moteur ne peut fonctionner d'une manière économique et durable sans lubrification. Aussi est-il permis de considérer que les lubrifiants sont aussi indispensables au moteur que les pièces qui le constituent

Les huiles de graissage pour moteurs ont un rôle de plus en plus important à remplir, à la mesure même de l'accroissement des performanc des moteurs.

On a longtemps utilisé des lubrifiants naturels d'origine ani male et végétale, mais ils présentaient un certain nombre d'inconvénients, en particulier : Dépôts de gommes au stockage ou lors de leur utilisation, présence, souvent, de constituants acides qui attaquent les métaux et variat trop limitée de leur viscosité en fonction de la température. De plus, leur prix trop élevé a orienté de plus en plus l'intérêt vers les huiles pétroliè dites aussi huiles minérales.

En effet, l'avantage du prix très modéré de la matière premiè et l'excellente stabilité thermique des huiles minérales a encouragé une étu plus poussée de ce type de lubrifiant. De plus, par des traitements appropri on a pu améliorer les propriétés viscosimétriques de ces huiles en jouant su leur structure chimique.

Il s'est avéré que les huiles minérales seules ne peuvent ré- pondre aux exigences demandées à un lubrifiant, en particulier en ce qui con cerne la volatilité, le point d'écoulement, la viscosité à basse et à haute température et l'indice de viscosité. A ces égards, leurs performances souve insuffisantes sont améliorées par l'addition en quantité sans cesse croissan d'additifs coûteux, mais même à ce prix, les performances sont parfois encor insuffisantes.

Dans le domaine des applications aéronautiques, la nécessité remplacer les huiles minérales par des composés synthétiques est apparue dan les années 40, mais en ce qui concerne les usages industriels et automobiles le besoin de substituer aux huiles minérales des huiles de synthèse se fait de plus en plus sentir et l'on voit apparaître soit des huiles entièrement synthétiques, soit des mélanges d'huiles synthétiques et minérales dites sem synthétiques ou minérales synthétiques.

...

L'importance et la généralisation de l'emploi des lubrifiants synthétiques sont dues au fait que le lubrifiant synthétique peut modifier profondément le comportement de l'huile minérale de base et qu'il suffit d'ajouter une certaine quantité de lubrifiant synthétique approprié dans l'huile de base pour obtenir l'huile désirée.

La réaction, ou "réponse", d'un lubrifiant à une huile de base donnée dépend d'une part de la quantité utilisée et de la composition chimique du lubrifiant, d'autre part du type, du degré de raffinage et de la nature chimique prépondérante de l'huile de base.

Parmi les huiles de synthèse qui ont été étudiées, nous mentionnerons en premier les <u>huiles de silicones</u> (1) avec la formule générale,

$$R'' - \left[\begin{matrix} R \\ | \\ Si \\ | \\ R' \end{matrix} - O \right]_x \begin{matrix} R \\ | \\ Si \\ | \\ R' \end{matrix} - R''$$

où R, R' et R'' représentent des groupes alcoyles ou aryles.

Les huiles de silicones ont des propriétés physiques réellemen intéressantes, en particulier leur résistance à la chaleur et à l'oxydation, leur volatilité, leur variation de viscosité en fonction de la température. Par contre, leur pouvoir lubrifiant très insuffisant ne peut pas être amélior par l'adjonction d'additifs traditionnels qui ne se dissolvent pas dans les polysiloxanes.

- <u>Les polyalkylène-glycols</u> (1), de formule :

$$RO - \left[ CH_2 - \begin{matrix} CH \\ | \\ R' \end{matrix} - O \right]_x R''$$

ont ensuite été essayés comme lubrifiants de synthèse, mais ils sont hygroscopiques et possèdent un pouvoir solvant tel qu'ils attaquent le peintures, les élastomères, etc..

- <u>Les esters</u> :

Les esters présentent le meilleur compromis entre toutes les propriété souhaitées pour un lubrifiant, et il est certain que les travaux effec tués sur les esters par les Allemands au cours de la guerre 1939-1945 ont favorisé leur emploi comme huiles de synthèse.

Ce sont les remarquables propriétés lubrifiantes de l'huile de ricin qui sont à l'origine de l'intérêt porté aux esters. Cependant, comme toute matière grasse naturelle, l'huile de ricin ne résiste pas à l'ox dation. C'est le groupe hydroxyle secondaire du glycérol qui est respo sable de cette faiblesse ; dès qu'on utilise comme lubrifiant un ester

...

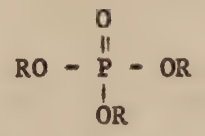
obtenu à partir d'un alcool ayant uniquement des groupes hydroxyles primaires, on obtient un bon pouvoir lubrifiant et une meilleure résistance à l'oxydation.

Les esters obtenus peuvent être variés presque à l'infini en sélectionnant les acides et les alcools. En Allemagne, par exemple, plus de 3 000 esters ont été synthétisés et étudiés pendant la dernière guerre.

Les monoesters ont des propriétés lubrifiantes correctes mais pour la plupart, ils ont une grande volatilité, des points de fusion élevés et ils ont un pouvoir anti-usure faible. Cet ensemble de déficiences fait qu'ils ne sont guère recherchés comme lubrifiants. Parmi les monoesters on peut citer les esters des acides pélargonique et oléique.

Les diesters qui sont les produits de réaction d'un acide dibasique avec des alcools, ou d'un glycol avec des acides monobasiques constituent une classe de lubrifiants ayant un ensemble de qualités particulièrement remarquables. Ce sont en particulier les esters des acides adipique (2), sébacique, subérique et azélaïque (3) avec des alcools primaires à longue chaîne.

Parmi les autres classes d'esters synthétiques, on peut citer les esters phosphoriques (3)(4) dont la structure peut être représentée par la formule :



dans laquelle au moins un des groupements R doit être un groupement organique, et les esters siliciques (3)(4) de formule générale :

$$Si(OR)_4$$

Dans le tableau 1, nous comparons les propriétés des lubrifiants minéraux (huiles raffinées et super-raffinées) et certains des lubrifiants de synthèse que nous venons de citer.

.../

TABLEAU 1

| | Huile pétrolière | | Silicones | Di-esters | Esters phosphoriques | Esters siliciques |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Huile raffinée | Huile super-raffinée | | | | |
| Viscosité en fonction de la température | M | M-B | E | B | F - M | E |
| Volatilité | M | M-B | E | B | B | B |
| Point de figeage | B | B | E | B | B | E |
| Compatibilité (joints, métaux) | E | B-E | B | M | F | B |
| Stabilité thermique | M-B | E | B | F-M | F | M |
| Résistance à l'oxydation | M | M-B | E | B | M | B |
| Réponse aux additifs | B | B | F | B-E | M-B | B |
| Transfert de chaleur | B | B | M | E | B | B |
| Résistance à l'usure | B | B-E | F | B | E | F |
| Résistance au feu | F | F | M-B | F | B-E | M |

E = Excellent

B = Bon

M = Moyen

F = Faible

Ce sont les esters qui ont donné les meilleurs résultats car ils offrent un bon compromis entre les propriétés physiques et la stabilité : Les esters sont, en effet, liquides aux basses températures, ils possèdent une stabilité thermique raisonnable, une bonne relation température-viscosité, de bonnes propriétés lubrifiantes et une faible volatilité. Ils ont donc trouvé de nombreuses applications.

Il est bon de préciser toutefois, qu'un lubrifiant n'est jamais constitué d'une base simple. Ceci est vrai pour les huiles minérales mais aussi pour les lubrifiants synthétiques.

La base est toujours additionnée d'un certain nombre de produits qui ont pour objet d'améliorer ses qualités et de la rendre apte à fonctionner dans les conditions d'utilisation du moteur.

Les principaux additifs utilisés dans les huiles sont les produits anti-oxydant, anti-corrosion, dispersants, détergents, anti-usures et ceux qui améliorent l'indice de viscosité.

En résumé, on peut considérer que pour qu'un ester soit un candidat sérieux comme lubrifiant synthétique, il devra satisfaire aux exigences suivantes :

- Variation de la viscosité en fonction de la température la plus faible possible (haut indice de viscosité)
- Point de figeage inférieur à -40°C
- Faible volatilité
- Bonne stabilité thermique jusqu'à 250°C
- Bonne réponse aux anti-oxydants
- et évidemment prix de revient le plus faible possible.

C'est dans cet esprit que nous avons abordé l'étude de nouveaux lubrifiants dérivés des acides alcényl succiniques.

.../

# CHAPITRE II

## Synthèse des esters alcényl-succiniques

Avant d'exposer nos travaux sur les esters alcényl-succiniques, nous rappellerons d'une manière brève les différentes études publiées dans la littérature.

## I - Rappel bibliographique

Les esters alcényl-succiniques ont été très étudiés ces dernières années pour préparer soit des lubrifiants, soit également des additifs pour lubrifiants.

### 1. Esters utilisables comme lubrifiants

#### 1.1 Les esters simples

L'estérification des acides ou des anhydrides alcényl-succiniques par des alcools aliphatiques linéaires ou ramifiés (5)(6)(7)(8)(9)(10) est bien connue.

Généralement, la réaction d'estérification d'un acide par un alcool est une réaction équilibrée, athermique, qui, en phase liquide, suit une cinétique du deuxième ordre.

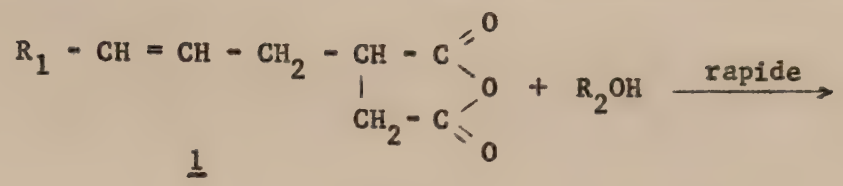
La réaction ressemble à une substitution ($SN_2$), mais le mécanisme est nettement différent puisqu'il fait intervenir une addition sur le carbonyle suivie d'une élimination.

La vitesse de l'estérification étant lente, on utilise pour l'accélérer un catalyseur et un apport de calories.

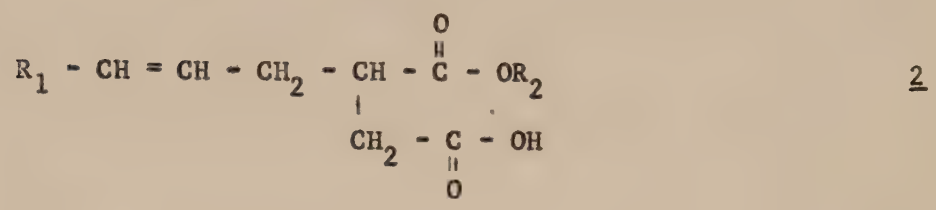
Dans le cas d'un anhydride, la réaction s'effectue en deux étapes :

.../

lère étape : Formation de l'ester acide même en absence de catalyseur.

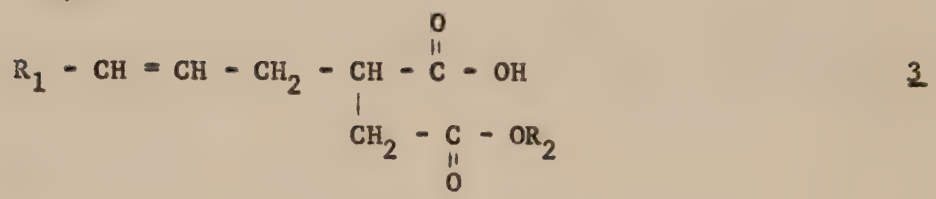


1



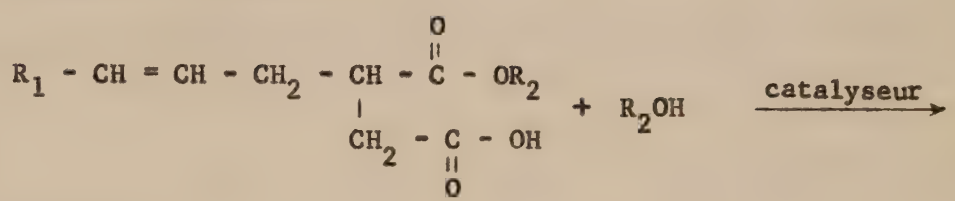
2

et/ou

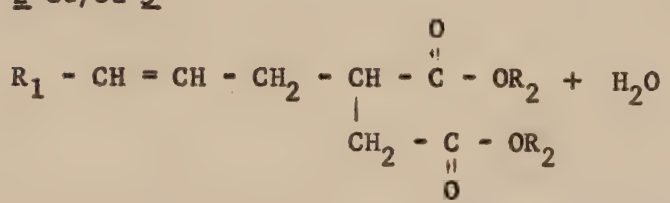


3

2ème étape : Formation de diester.



2 et/ou 3



## 1.2 Les esters hydrogénés

Pour l'usage sous forme de lubrifiant, de préférence aux esters alcényl succiniques, on utilise les esters alcoyl succiniques.

Ces esters alcoyl succiniques sont obtenus par hydrogénation catalytique de la double liaisonsoléfinique C=C des esters alcényl succiniques correspondants (5)(9)(11).

Ces esters hydrogénés ont, par rapport aux esters de départ, une volatilité plus faible et surtout une plus grande stabilité à l'oxydation.

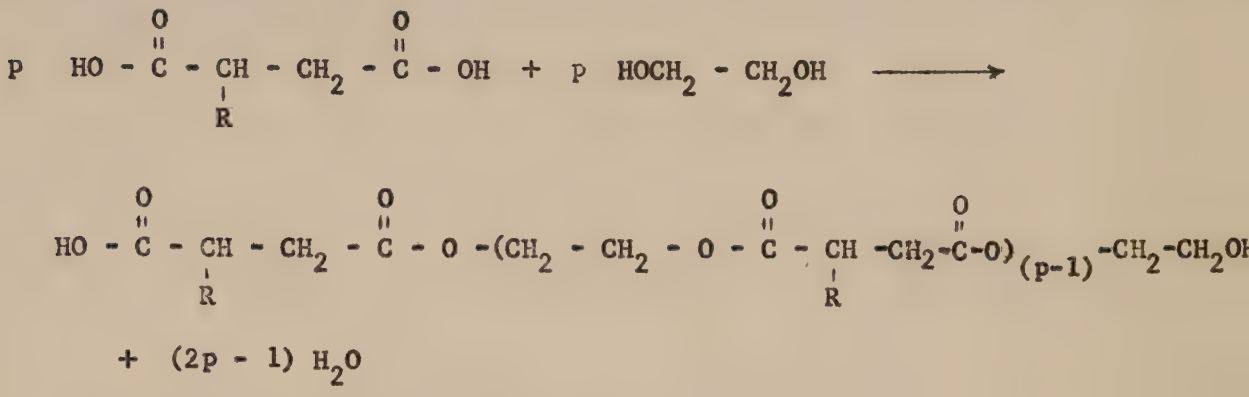
.../

## 2. Esters utilisables en tant qu'additifs

### 2.1 Les polyesters

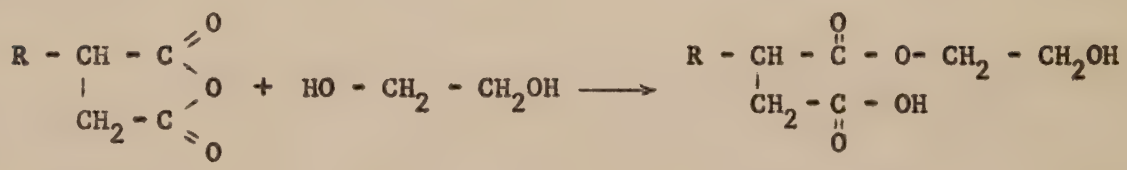
Les polyesters sont les produits de polycondensation des diacides ou des anhydrides dérivés de l'anhydride maléique avec des polyalcools comme des glycols (12)(13)(14)(15) ou des tétrols (16).

Avec l'éthylène glycol par exemple, le schéma réactionnel est le suivant :

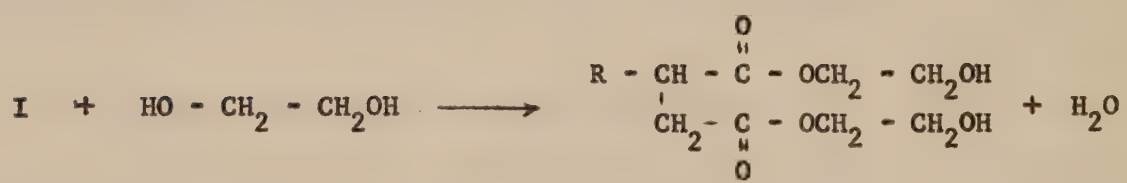


p pouvant varier de 1 à 100 000.

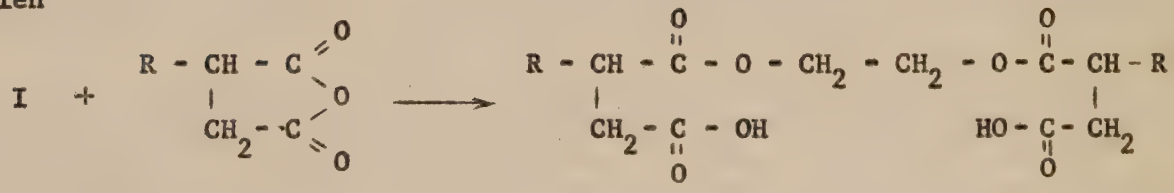
Cette réaction se fait avec certaines étapes intermédiaires que l'on explicite ci-dessous :



I



ou bien

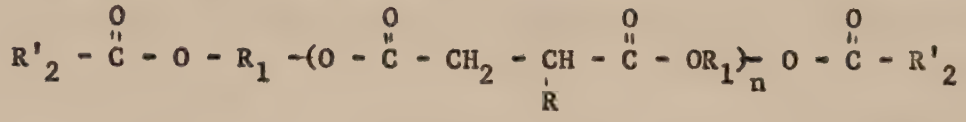


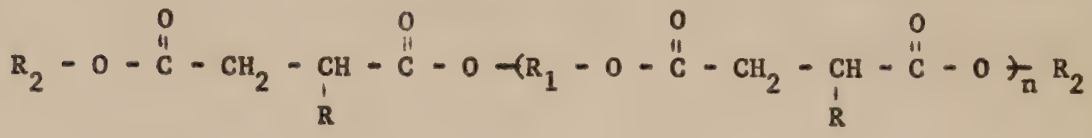
La réaction se poursuit avec formation de polyesters.

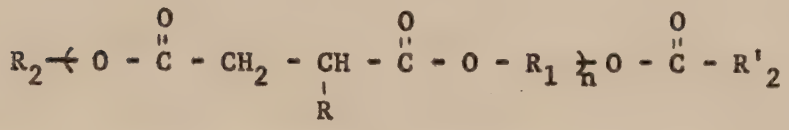
.../

On peut aussi utiliser des alcools polyhydriques dont les chaînes hydrocarbonées contiennent en outre des hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre ou un azote tertiaire (17).

D'une manière générale, on ne cherche pas à obtenir de hauts poids moléculaires et pour limiter les longueurs de chaînes, on utilise un excès de l'un ou l'autre des réactifs fonctionnels. Par conséquent, tous ces produits possèdent encore des fonctions alcools et acides qui peuvent être neutralisées par addition d'un monoacide (R'COOH) et/ou d'un mono-alcool lors de la polycondensation. On obtient alors des esters dits complexes (18) dont les formules sont les suivantes :







R est le radical alcényle de l'acide dicarboxylique, $R_1$ est le radical du diol et $R_2$ et $R'_2$ sont des radicaux alcoylés d'un alcool monohydrique ou d'un acide monocarboxylique.

Suivant les réactifs de départ et le degré de polycondensation, les produits obtenus ont des applications différentes et peuvent être utilisés comme additifs améliorant l'indice de viscosité ou additifs d'abaissement du point de figeage des huiles lubrifiantes. Leur résistance au cisaillement est bonne et ils peuvent être utilisés à relativement haute température ou bien servir comme huiles de base dans le cas des esters complexes.

## 2.2 Les esters contenant des composés inorganiques

Ces esters ont une application orientée plus particulièrement vers le domaine des additifs détergents, anti-rouille, agents émulsionnants et additifs pour compositions lubrifiantes de toutes sortes.

La détérioration de l'huile aboutit à la formation, soit de produits corrosifs pour les surfaces métalliques avec lesquelles elle est en contact, soit de produits qui s'agglomèrent en formant des dépôts. De plus, l'eau constitue une impureté courante dans les lubrifiants ; elle peut provenir de la décomposition de l'huile lubrifiante ou de la combustion du carburant. La présence d'eau dans le lubrifiant semble faciliter le dépôt d'une boue dans le moteur.

.../

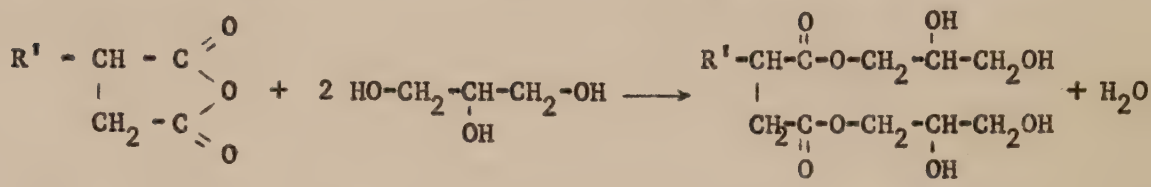
On a tenté de la réduire en utilisant dans les compositions lubrifiantes des détergents dont l'efficacité est connue pour réduire les dépôts. Les composés efficaces pour ces applications sont :

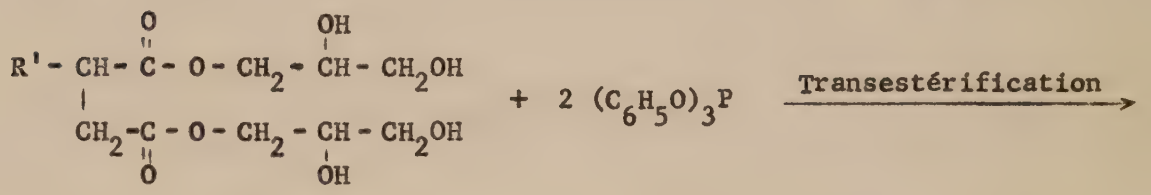
a/ Des esters contenant du phosphore (19)

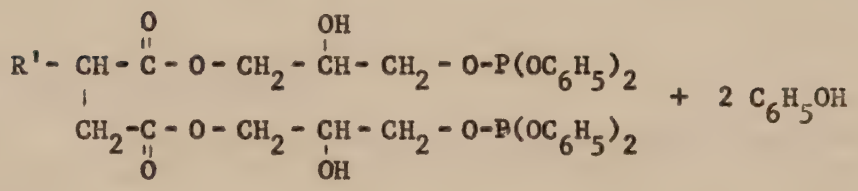
Il s'agit de produits de condensation d'un dérivé d'anhydride alcényl-succinique et d'un composé du phosphore. On cite deux méthodes générales de préparation :

- soit par la réaction de transestérification d'un phosphite de triaryle sur un ester d'anhydride alcényl-succinique et de polyol.

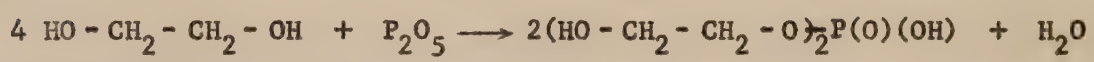
  Les réactions peuvent être représentées par les schémas suivants :



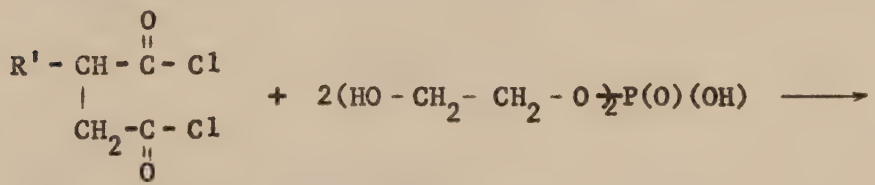


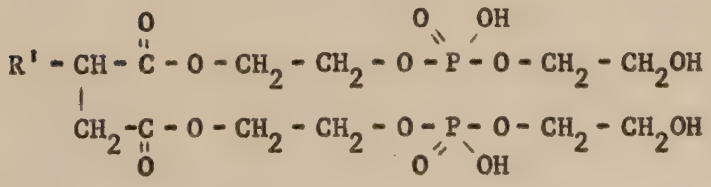


- soit en préparant d'abord un ester phosphorique suivant la réaction :



puis en le faisant réagir avec le dichlorure de l'acide alcényl-succinique :





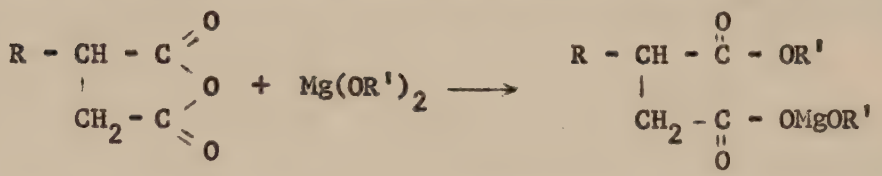
.../

On obtient dans tous les cas un mélange complexe d'esters, soit d'acide succinique, soit d'acide du phosphore. La composition du produit n'est pas complètement connue.

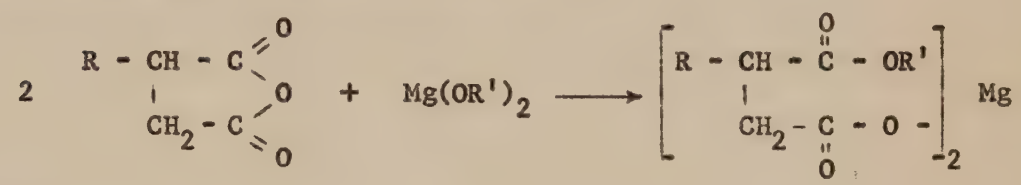
b/ Des esters contenant du bore (20) qui sont synthétisés de la même façon que ceux contenant du phosphore.

c/ Des esters contenant des métaux (21) comme le magnésium, le zinc, le calcium et l'aluminium.

Avec le magnésium, le schéma de réaction est le suivant :



soit avec deux moles d'anhydride on a :

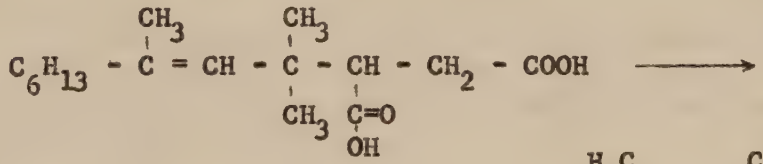


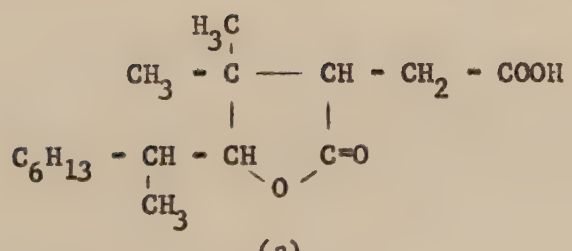
## 2.3 Les lactone-esters

Les lactone-esters sont généralement employées comme additifs anti-usure, inhibiteurs de rouille, détergents, anti-oxydants.

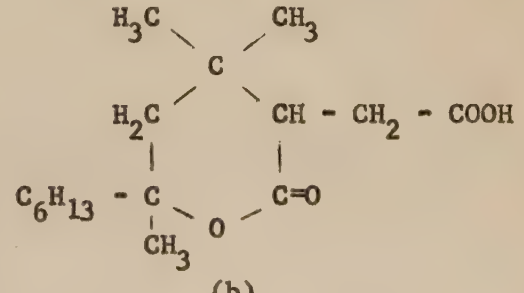
La lactonisation d'un diacide insaturé en position β du groupe alcényle donne une lactone acide (22).

A partir de l'acide tétrapropényl-succinique, les isomères (a) et (b) suivants sont obtenus :





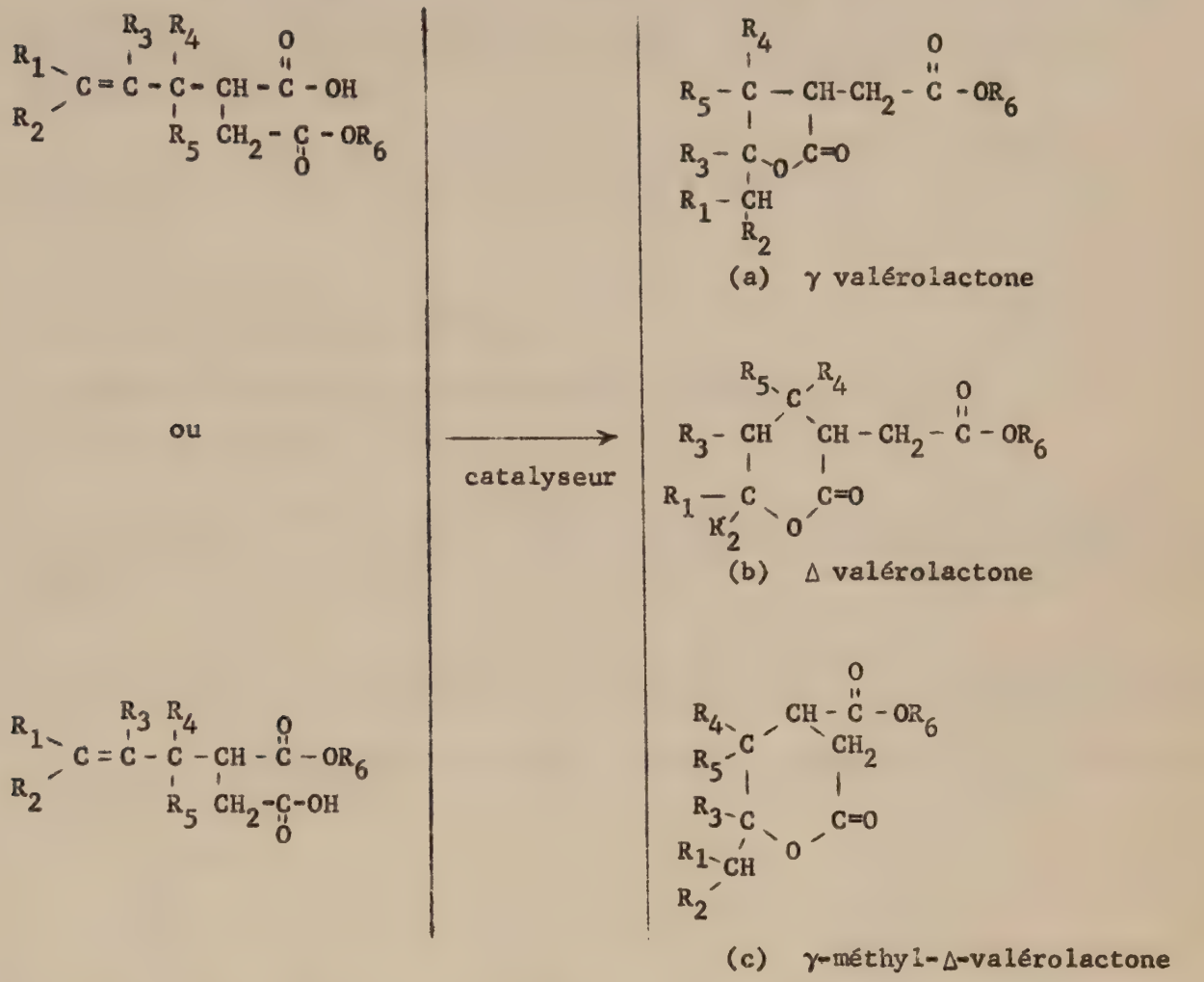
(a)



(b)

.../

Lorsqu'on opère en présence d'alcool, l'anhydride conduit à un acide-ester et la cyclisation intramoléculaire de cet acide-ester conduit à la lactone-ester comme indiqué ci-dessous (23) :




Les trois isomères peuvent être formés dans la réaction ; le produit prédominant est la γ-valérolactone (isomère a).

L'utilisation de catalyseur dès la phase initiale de la réaction ne gêne pas la formation de la lactone-ester car la vitesse de cyclisation de l'hémi-ester qui dépend de la nature de l'anhydride est supérieure à la vitesse de formation du diester.

## 2.4 Les esters sulfurés

Ils sont utilisés comme additifs extrême-pression dont le rôle est de maintenir sur les surfaces en contact un film lubrifiant, quand elles sont soumises à des forces de frottement très élevées.

.../

De même qu'on procède à la sulfuration des huiles naturelles insaturées pour en faire des additifs extrême-pression, de même on peut sulfurer la double liaison des esters alcényl-succiniques.

La réaction de sulfuration se fait à haute température, avec un dégagement d'hydrogène sulfuré. A chaque molécule d'hydrogène sulfuré qui se dégage correspond l'établissement d'une liaison chimique carbone-soufre sur une molécule d'ester.

Le taux de soufre fixé peut varier de 10 à 30 % (24), de 10 à 12 % (25), de 8 à 10 % (26) et de 0,1 à 2 % (27).

## II - Les synthèses faites au laboratoire

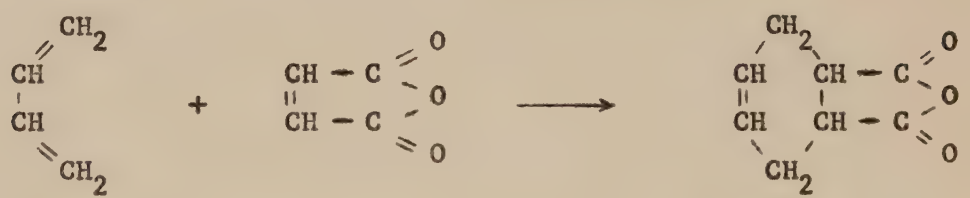
### 1. Synthèse des différents anhydrides ou acides

#### 1.1 Les anhydrides alcényl-succiniques

Comme tous les dérivés de l'éthylène comportant en α de leur double liaison un ou plusieurs groupes attracteurs d'électrons, l'anhydride maléique est un diénophile très réactif et il peut se condenser sur les oléfines.

C'est à ALDER que l'on doit les premières études fondamentales sur les réactions entre diénophiles et oléfines conjuguées ou non conjuguées.

Après avoir découvert la synthèse diénique (28a), c'est à dire l'addition sur un diène

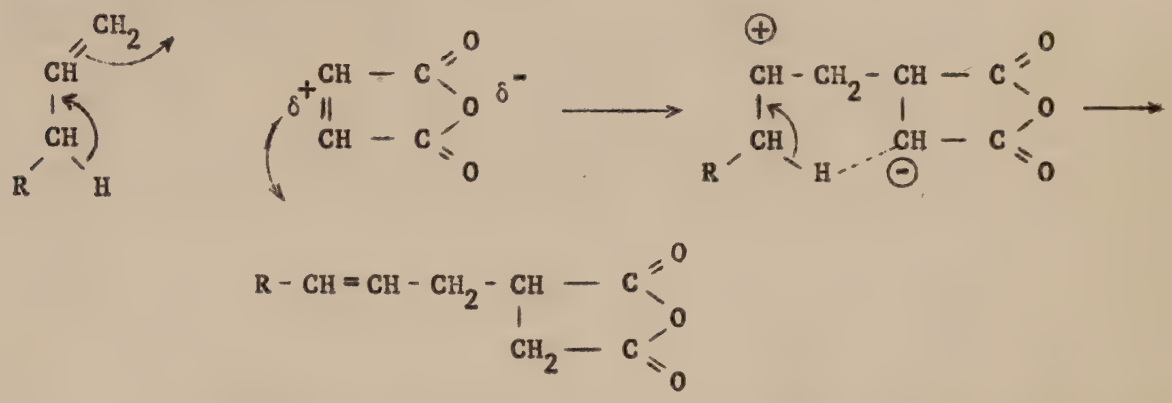


il a étudié l'addition sur une monooléfine, ou ène synthèse (28b).

Après d'autres hypothèses (29)(30), le principe de la migration de la double liaison de l'oléfine a été mis en évidence par ALDER. Ceci permet de faire un premier rapprochement avec la synthèse diénique et d'avancer un mécanisme concerté faisant intervenir un transfert électronique circulaire à six centres avec transfert d'un proton.

.../

Ce mécanisme est également proposé par R.T. ARNOLD et J.F. DOWDAK (31) :



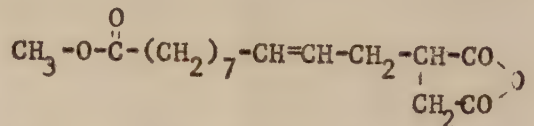
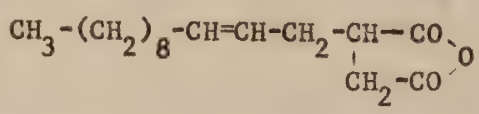
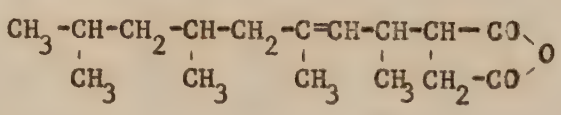
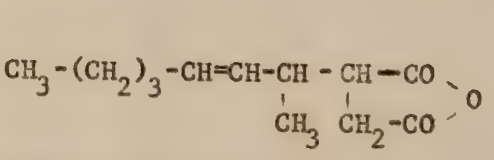
Les nombreuses synthèses faites par ALDER sont toutes conformes à ce nouveau mécanisme (32)(33)(34).

Toutes ces réactions entre oléfine et anhydride maléique s'accompagnent inévitablement de la formation de macromolécules dont on ignore la structure. Il peut s'agir de copolymères oléfine-anhydride maléique ou d'homopolymères du produit d'addition.

Pour empêcher ces réactions secondaires de polymérisation, ces additions se font en présence d'un antioxydant et sous pression de $CO_2$ ou d'azote (35)(36)(37)(38).

Les anhydrides alcényl-succiniques utilisés dans cette étude sont donnés dans le tableau ci-après :

TABLEAU 2

| Oléfines | Anhydrides | Formule | Abréviations |
|---|---|---|---|
| Undécylénate de méthyle | Anhydride méthoxycarbonyl-11 décène-2-yl-1 succinique |  | A.C.D.S. |
| Dodécène-1 | Anhydride dodécène-2-yl-1 succinique |  | A.D.I.S. |
| Tétrapropylène | Anhydride tétrapropényl-succinique |  | A.T.P.S. |
| Mélange des oléfines en $C_{14}$-$C_{18}$ | Anhydride $C_{14}$-$C_{18}$ succinique | - | A.14-18.S. |
| Mélange des oléfines en $C_6$ - $C_8$ | Anhydride $C_6$-$C_8$ succinique | - | A.6-8.S. |
| Octène-2 | Anhydride méthyl-1 heptène-2-yl-1 succinique |  | A.M.H.S. |

Ces composés ont été synthétisés au laboratoire et la préparation des trois premiers est décrite dans la partie expérimentale.

## 1.2 Dimères d'acides ou d'anhydrides alcényl-succiniques

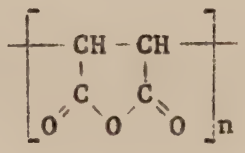
Nous avons tenté la réaction de dimérisation de différents anhydrides alcényl-succiniques de la même manière que les acides gras insaturés en utilisant le réactif à l'iode (39). Mais dans ces conditions, la dimérisation n'a pas eu lieu avec deux des anhydrides : A.D.D.S. et A.T.P.S.

## 1.3 Homopolymérisation de l'anhydride maléique

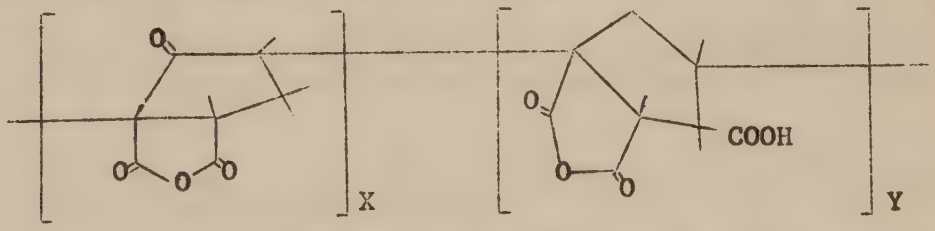
On avait admis pendant longtemps qu'il était impossible de polymériser l'anhydride maléique en l'absence de comonomères, mais on a découvert récemment que, par différentes méthodes, dans des conditions particulières, cette réaction de polymérisation était possible : notamment par décarboxylation (40) (41), par irradiation avec des rayonnements $\gamma$, X (42)(43) ou ultraviolets (42) et à l'aide de péroxydes (42)(44).

En 1962, JOSHI (45) a montré que l'homopolymérisation radicalaire de l'anhydride maléique est caractérisée par un transfert de chaine entre l'initiateur et le monomère.

En 1969, Dietrich BRAUN et Coll. (46) ont démontré que le polymère obtenu n'a pas une structure de polyanhydride maléique telle que :



mais qu'il possède une structure à base d'unités cyclopentanone telle que :




Cette structure est mise en évidence par analyse élémentaire et les spectres infrarouge et R.M.N.. La réaction s'expliquerait par un mécanisme de polymérisation et de décarboxylation simultanées.

En reprenant ce travail dans des conditions assez voisines, nous ne pouvons pas affirmer que la formule ci-dessus représente réellement le polymère que nous avons obtenu. En effet, l'indice d'acide qui est de 0,9 fonctions par 100 g, le spectre infrarouge et l'analyse élémentaire $(C_4H_4O_3)_n$ ne sont pas en accord avec cette formule.

La détermination de la structure exacte du polymère n'a pas été réalisée car elle sortait du cadre de notre travail en raison du temps qu'elle aurait nécessité.

.../

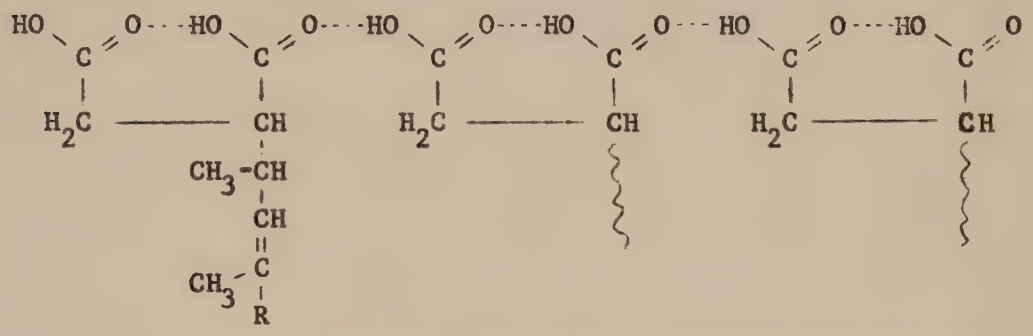
## 2. Chimie des acides alcényl-succiniques

La réaction d'hydrolyse des anhydrides alcényl-succiniques est bien connue. Elle se fait par addition d'une molécule d'eau sur une molécule d'anhydride en donnant simplement un diacide, tandis que l'addition d'une demie molécule d'eau donne un mélange d'acide et d'anhydride.

Avec l'anhydride tétrapropényl-succinique (A.T.P.S.), on observe les résultats suivants :

### 2.1 Hydrolyse totale

En faisant réagir une molécule d'eau sur une molécule d'anhydride à 80°C pendant 1 heure, on obtient un produit visqueux dont la masse moléculaire moyenne est de 861. Il s'agit vraisemblablement d'un oligomère de l'acide tétrapropényl-succinique qui proviendrait de l'association par liaison hydrogène des molécules d'acide selon le schéma suivant :



En effet, en dehors de ses caractéristiques viscosimétriques, ce composé se comporte comme l'acide T.P.S.

### 2.2 Hydrolyse partielle

En chauffant à 80° pendant 30 minutes 1/2 mole d'eau avec 1 mole d'A.T.P.S., on obtient un produit visqueux ayant une masse moléculaire de 420.

Le spectre infrarouge du produit (fig. 1) présente, entre autres, les bandes d'absorption suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Vibration de valence $\nu_{(C=O)}$ | | |
| | anhydride cyclique | 1870 - 1790 $cm^{-1}$ |
| | -ester | 1740 $cm^{-1}$ |
| | -acide | 1720 $cm^{-1}$ |
| Vibration de valence $\nu_{(C-O-C)}$ | | 1220 $cm^{-1}$ |

.../

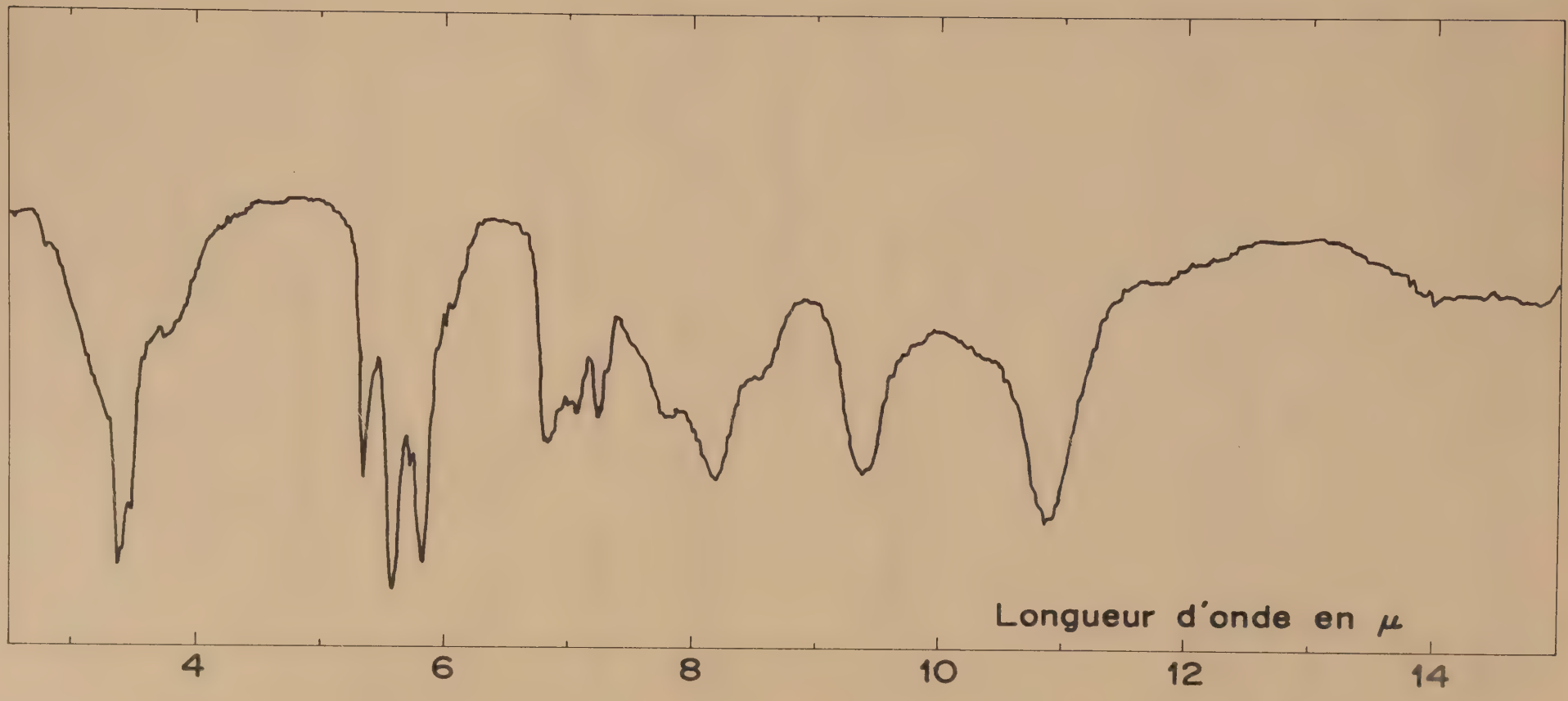
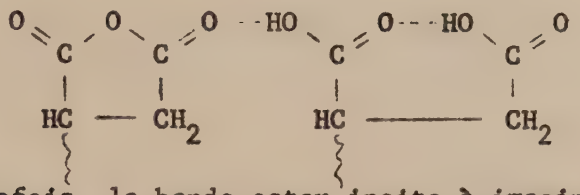
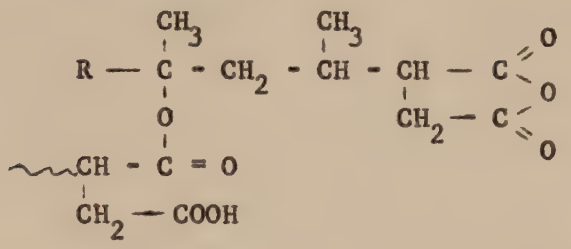



Fig .1_ Spectre infrarouge d'hydrolyse partielle de l'anhydride tétrapropényl succinique

Dans ce cas, pour le produit principal, on peut envisager une dimérisation par association d'une molécule d'anhydride avec une molécule d'acide telle que :



Toutefois, la bande ester incite à imaginer soit une hydrolyse au niveau de la double liaison conduisant directement à un ester avec une deuxième molécule d'acide, soit passage par la lactone qui serait trans-acidifiée pour conduire à :



De toute façon, l'association par liaison hydrogène est prédominante.

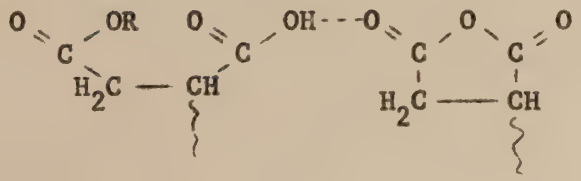
## 2.3 Estérification partielle

En faisant réagir une demie mole d'éthanol sur une mole d'A.T.P.S. dans un solvant comme le cyclohexane à température ambiante pendant 48 heures, on obtient un produit dont la masse moléculaire moyenne est de 433.

Le spectre infrarouge du produit (fig. 2) présente les bandes d'absorption suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Vibration de valence $\nu_{(C=O)}$ | | |
| | anhydride cyclique | 1870 - 1790 $cm^{-1}$ |
| | ester | 1740 $cm^{-1}$ |
| | acide | 1720 $cm^{-1}$ |
| Vibration de valence $\nu_{(C-O-C)}$ | | 1220 $cm^{-1}$ |

On a sans doute une dimérisation partielle par l'association suivante :



.../

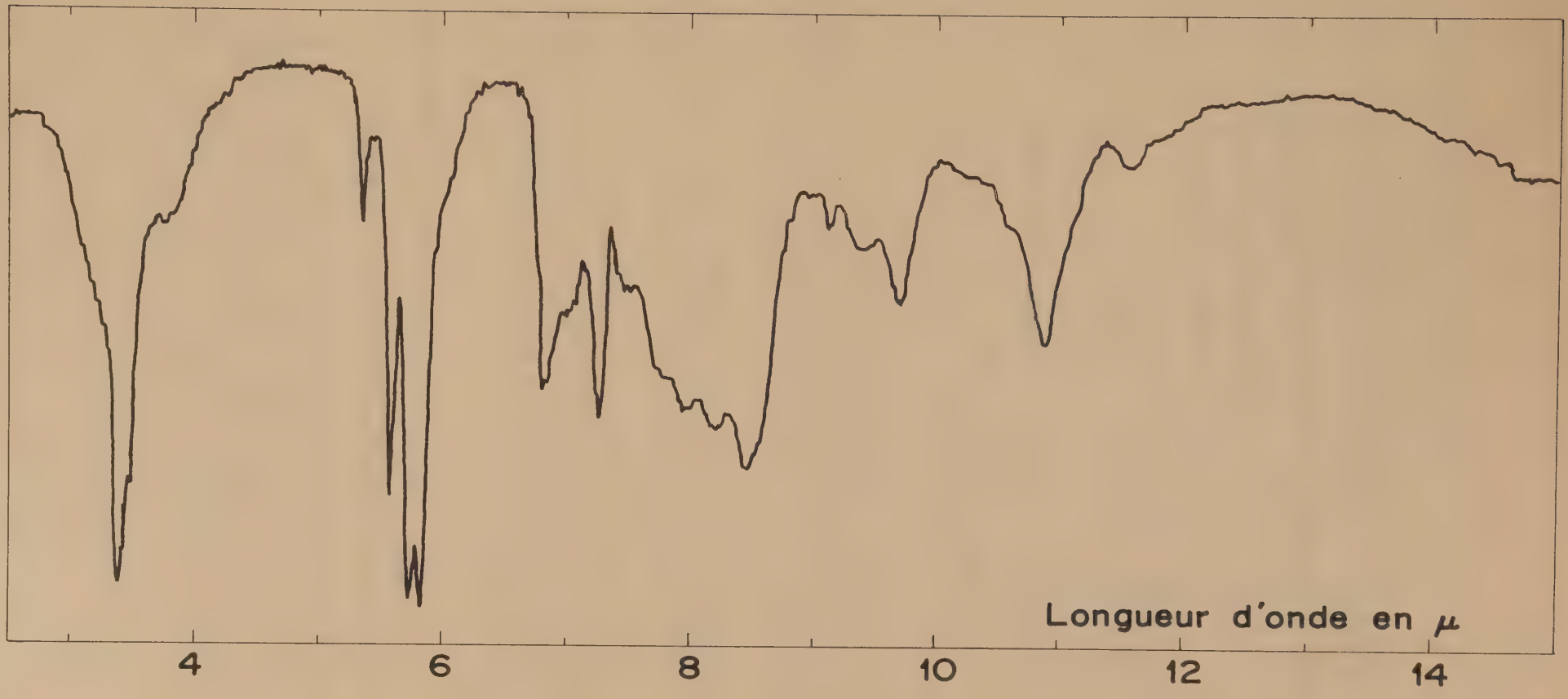



Fig .2_ Spectre infrarouge de l'estérification partielle de l'anhydride tétrapropényl succinique.

2.4 Effet de l'humidité de l'air

En laissant à l'air une fine couche d'anhydride tétrapropényl succinique, on obtient un produit visqueux et collant.

Après deux semaines, la masse moléculaire est de 682 et après trois semaines de 800.

Spectre infrarouge (fig. 3)

Vibration de valence $\nu_{(C=O)}$

| | |
|---|---|
| anhydride | 1870-1790 $cm^{-1}$ |
| ester | 1740 $cm^{-1}$ |
| acide | 1720 $cm^{-1}$ |
| Vibration de valence $\nu_{(C-O-C)}$ | 1230 $cm^{-1}$ |

Indice d'acide fonction/100 g exp. 0,68

Indice d'anhydride fonction/100 g exp. 0,01

On peut donc conclure que, comme dans le cas d'une faible quantité d'eau, l'humidité de l'air est à l'origine de cette condensation des molécules d'anhydride pour donner un polymère soit par association des molécules d'acide par liaison hydrogène, soit par ouverture de la double liaison avec formation d'ester.

On a essayé de polymériser cet anhydride avec un peroxyde (1 % de peroxyde de benzoyle pendant 22 heures à 120°C, puis pendant 16 heures à 220°C). La polymérisation n'a pas été possible.

D'après tous ces essais, on peut dire que l'A.T.P.S., en présence d'eau, peut très facilement se dimériser ou se polymériser et on admet que la dimérisation se fait par association moléculaire ou par intervention de carbocation tertiaire et ouverture de la double liaison par hydrolyse. Cette dimérisation est fragile et elle se rompt facilement par estérification.

3. Synthèse des esters

3.1 Réaction d'estérification par des mono-alcools

La synthèse des esters lubrifiants a été réalisée en faisant réagir les anhydrides alcényl-succiniques sur divers alcools, linéaires ou ramifiés possédant de 1 à 14 atomes de carbone ou des mélanges de ceux-ci en utilisant plusieurs systèmes catalytiques, en particulier l'acide sulfurique (10), l'imidazole (47), le sulfate acide de sodium (48) et l'acide para-toluène sulfonique (9).; ce dernier catalyseur est le meilleur car il permet une estérification plus complète.

.../

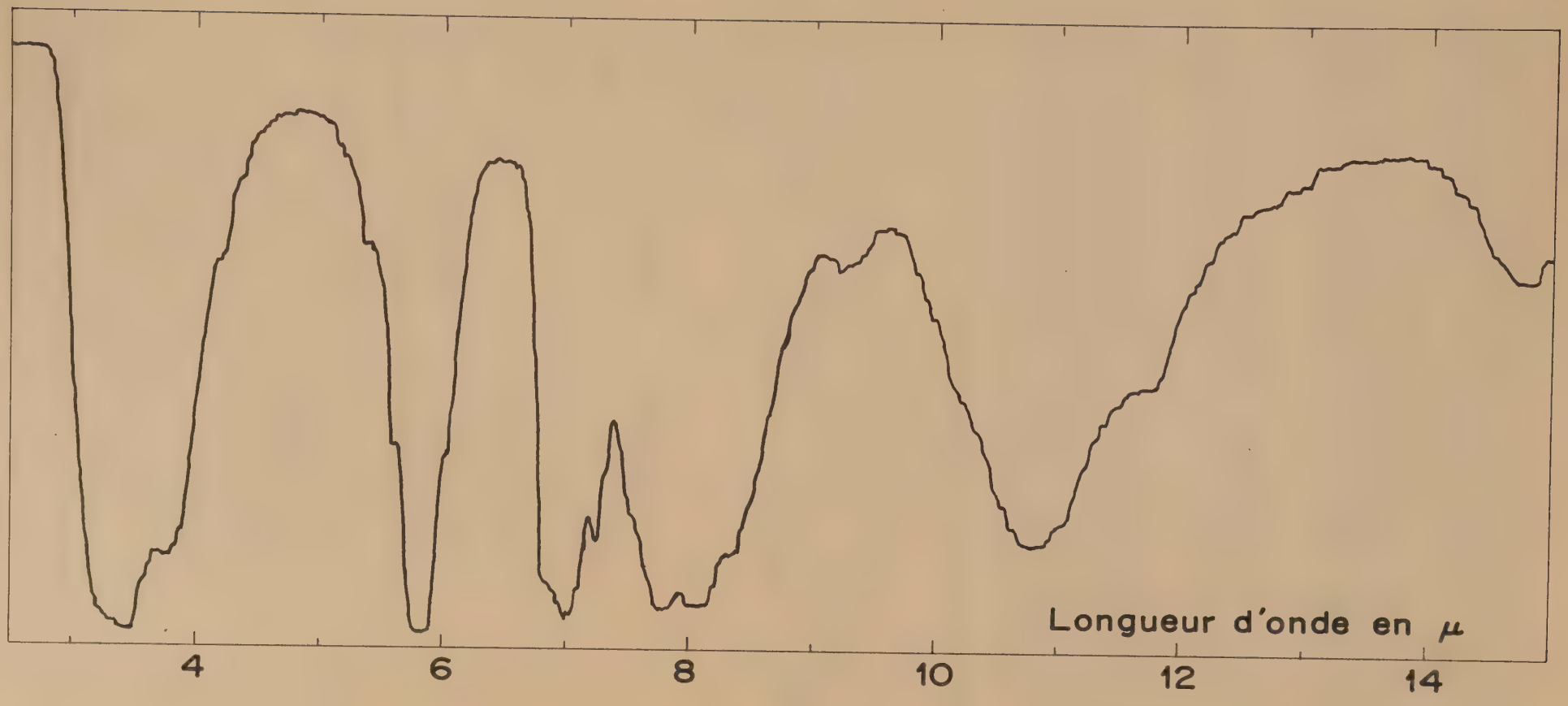



Fig . 3_ Spectre infrarouge de l'hydrolyse de l'anhydride tétrapropényl succinique par l'humidité atmosphérique.

Si l'anhydride comprend en plus une fonction ester, il peut y avoir, selon l'alcool utilisé, en même temps que l'estérification de la fonction anhydride, une transestérification de la fonction ester préexistant

La réaction d'estérification est une réaction équilibrée. Pour qu'elle soit complète, il est préférable d'avoir un excès d'alcool et d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction. Cette élimination se fait par entrainement azéotropique avec un solvant aromatique (benzène, toluène, xylène...).

La durée de la réaction, qui varie de 2 à 50 heures, dépend de la température,et celle-ci est elle même fonction de la nature et de la quantité du solvant utilisé.

Pour obtenir des esters mixtes, il est préférable, dans une réaction préliminaire, de transformer l'anhydride en semi-ester par une quantité bien calculée du mélange de mono-alcools, insuffisante pour la transformation complète, puis par addition du reste du mélange d'alcool, d'effectuer l'estérification complète en présence de catalyseur. On peut aussi synthétise en une seule étape avec le mélange d'alcools désiré.

Nous avons synthétisé les esters présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

| Anhydride / ool | A.C.D.S. | Réf | A.D.D.S. | Réf | A.T.P.S. | Réf | A.14-18.S. | Réf | A.6-8.S. | Réf | A.M.H.S. | Ré |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| thanol | $C_{18}H_{30}O_6$ | 1 | | | | | | | | | | |
| propanol | $C_{24}H_{42}O_6$ | 2 | | | | | | | | | | |
| o-propanol | | | $C_{22}H_{40}O_4$ | 10 | $C_{22}H_{40}O_4$ | 15 | | | | | | |
| butanol | $C_{27}H_{48}O_6$ | 3 | | | | | | | | | | |
| hexanol | $C_{33}H_{57}O_6$ | 4 | | | | | | | | | | |
| éthyl hexanol | $C_{39}H_{72}O_6$ | 5 | | | $C_{32}H_{60}O_4$ | 16 | | | | | | |
| octanol | $C_{39}H_{72}O_6$ | 6 | $C_{32}H_{60}O_4$ | 11 | $C_{32}H_{60}O_4$ | 17 | - | 22 | - | 26 | $C_{28}H_{52}O_4$ | 27 |
| décanol | $C_{45}H_{84}O_6$ | 7 | $C_{36}H_{68}O_4$ | 12 | $C_{36}H_{68}O_4$ | 18 | | | | | | |
| dodécanol | $C_{51}H_{96}O_6$ | 8 | $C_{40}H_{76}O_4$ | 13 | | | | | | | | |
| tétradécanol | | | | | $C_{44}H_{84}O_4$ | 19 | | | | | | |
| n-dodécanol<br>n-octanol | | | | | - | 20 | | | | | | |
| fol 610 | - | 9 | - | 14 | - | 21 | - | 23 | | | | |
| fol 810 | | | | | | | - | 24 | | | | |
| fol 610<br>+ 1012 | | | | | | | - | 25 | | | | |

...

Le tableau ci-dessous donne les compositions des alcools commerciaux utilisés.

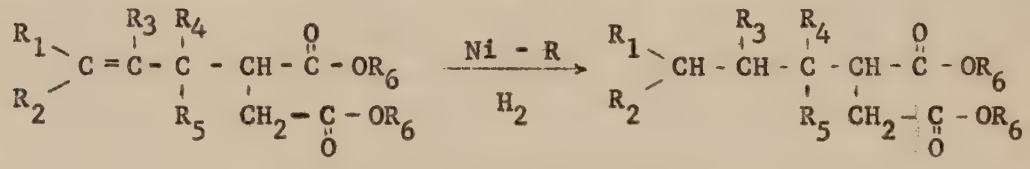
Tableau 4

| Alcool | Mélange d'alcool linéaire % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_4$ | $C_6$ | $C_8$ | $C_{10}$ | $C_{12}$ | $C_{14}$ | $C_{16}$ |
| Alfol 610 | 0,5 | 20 ± 3 | 35 ± 4 | 44 ± 4 | 1 | - | - |
| Alfol 810 | - | 1 | 43 ± 4 | 55 ± 4 | 1 | - | - |
| Alfol 1012 | - | - | 1 | 85 ± 4 | 8,5 ± 2 | 6,5 ± 2 | 0 |

3.2 Réaction d'hydrogénation

On a cherché à modifier ces esters en hydrogénant la double liaison (-C=C-) existant sur le reste alcényle.

L'hydrogénation est effectuée en présence de nickel de Raney (49) à une température suffisamment basse et pendant un temps assez court pour que les produits ne risquent pas de se décomposer.



On a ainsi hydrogéné les différents esters présentés dans le tableau 5.

Tableau 5

| Anhydride | Alcool | Esters alcoyl succiniques | Réf. |
|---|---|---|---|
| A.C.D.S. | n-décanol | $C_{45}H_{86}O_6$ | 7 H |
| A.C.D.S. | n-dodécanol | $C_{51}H_{98}O_6$ | 8 H |
| A.D.D.S. | n-octanol | $C_{32}H_{62}O_4$ | 11 H |
| A.D.D.S. | Alfol 610 | - | 14 H |
| A.T.P.S. | n-décanol | $C_{36}H_{70}O_4$ | 18 H |
| A.T.P.S. | $nC_{12}$-$nC_{18}$ | - | 20 H |
| A.14-18.S. | n-octanol | - | 22 H |
| A.14-18.S. | Alfol 610 | - | 23 H |
| A.14-18.S. | Alfol 810 | - | 24 H |

...

### 3.3 Estérification par un diol

L'estérification des anhydrides alcényl-succiniques par un diol comme l'éthylène glycol est une réaction de polycondensation qui conduit à la formation d'un polyester. La réaction est effectuée dans le toluène avec des quantités équimoléculaires de diol et d'anhydride en présence d'acide para-toluène sulfonique.

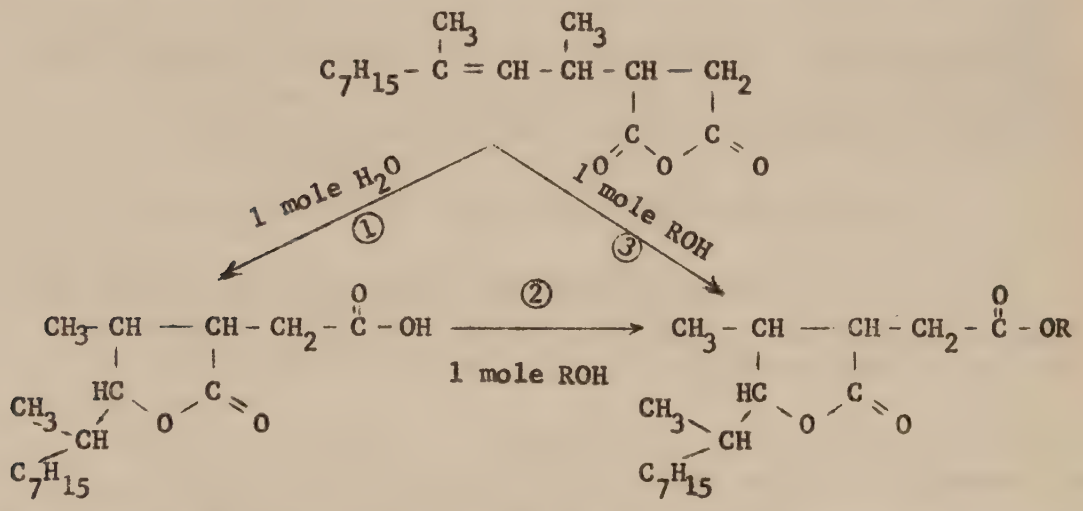
Avec cette méthode, on a synthétisé les polyesters suivants :

Tableau 6

| Anhydride | Alcool | Réf. |
|---|---|---|
| A.D.D.S. | Ethylène glycol | 28 |
| A.T.P.S. | " | 29 |

### 3.4 Formation de lactone-ester

Cette synthèse a été faite avec l'anhydride tétrapropényl-succinique (A.T.P.S.). On peut la réaliser par deux procédés différents :




- On fait tout d'abord la lactone-acide ① en ajoutant 1 molécule d'eau par molécule d'anhydride en présence de catalyseur de lactonisation (acide sulfurique) à 120-130°C puis en estérifiant la fonction acide ② par un mono-alcool avec un catalyseur d'estérification à 110°C, on obtient alors la lactone-ester.
- Mais la lactone-ester peut aussi être synthétisée en une seule étape ③ par action directe de l'alcool sur l'anhydride en présence d'un catalyseur.

.../

Nous avons préparé les lactone-esters suivantes :

Tableau 7

| A.T.P.S. / Alcool | Lactone-ester | Réf. |
|---|---|---|
| n-octanol | $C_{24}H_{44}O_4$ | 30 |
| n-dodécanol | $C_{28}H_{52}O_4$ | 31 |

Remarque : Après estérification et distillation de l'agent d'entraînement et des réactifs utilisés en excès, l'ester brut retient assez souvent des impuretés, en particulier des traces de l'anhydride de départ (3 à 4 %). Il est donc nécessaire de le purifier.

Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes :

A/ Par distillation moléculaire (50)

La distillation moléculaire est particulièrement utilisée pour purifier les produits ayant un très haut point d'ébullition et ne pouvant être distillés sous vide dans des conditions normales sans subir de décomposition thermique.

B/ Par traitement au charbon activé (51) ou à la terre activée

On mélange 10 % de charbon ou de terre activée avec l'huile à purifier ; on chauffe à 80°C en agitant pendant 1/2 heure et on filtre le mélange.

Cette méthode ne donne pas de très bons résultats.

C/ Par chromatographie sur colonne d'alumine

Pour purifier 40 g d'huile, on utilise une colonne préparée avec une suspension de 160 g d'alumine activée dans 240 cc de cyclohexane.

L'huile est mise en solution dans le cyclohexane et on effectue une percolation sur la colonne d'alumine. Cette méthode donne une huile bien purifiée et presque incolore.

.../

# C H A P I T R E  III

## Résultats et discussion des propriétés des triesters et diesters synthétisés

### - Rappel des caractéristiques essentielles d'un lubrifiant

Le lubrifiant est soumis à une série de tests suffisamment caractéristiques pour permettre de porter un jugement sur ses qualités.

Ces tests sont normalisés, et chaque pays a son propre système.

- Pour les U.S.A. : A.S.T.M. (American Society for Testing Materials)
- Pour l'Angleterre : I.P. (Institute of Petroleum)
- Pour la France : A.F.N.O.R. (Association Française de Normalisation)

Toutes ces normes donnent pour chaque test envisagé une description très précise du mode opératoire, ainsi que de l'appareillage à utiliser. Dans la plupart des publications toutefois, ce sont les normes A.S.T.M. qui sont employées.

Les propriétés que nous avons étudiées pour les triesters et diesters synthétisés sont essentiellement :

- la viscosité et l'indice de viscosité
- le point de figeage
- la stabilité thermique
- la résistance à l'oxydation
- la volatilité

A chacune de ces propriétés correspondent des tests décrits dans le volume 17 des méthodes publiées par l'A.S.T.M. (52). Avant de donner les résultats concernant chacune de ces propriétés pour les esters synthétisés et de discuter de l'influence de leur structure sur cette propriété, nous donnons succintement le principe de la norme correspondante.

.../

## I - Viscosité et indice de viscosité

De toutes les propriétés physiques à considérer en matière de lubrifiants, la viscosité est une des plus importantes.

Un lubrifiant ne doit pas être trop visqueux aux basses températures pour éviter des pertes importantes de puissance par frottement, et pour faciliter le démarrage par temps froid. Il doit pouvoir circuler librement dans le moteur dès son départ afin de permettre une mise en régime aussi rapide que possible.

Il ne doit pas être trop fluide non plus aux températures d'utilisation pour éviter une consommation d'huile abusive et maintenir un film d'huile sur les pièces en mouvement. Pour réaliser ces deux conditions, l'huile doit avoir un indice de viscosité aussi élevé que possible.

### I.1 Viscosité

Pour déterminer la viscosité cinématique des huiles lubrifiant on emploie un viscosimètre absolu étalonné (fig. 4) ; on mesure le temps d'écoulement d'une quantité constante d'huile à travers un tube capillaire, à une température donnée.

Les températures utilisées sont 37,8°C (100°F) et 98,9°C (210°F).

### I.2 Indice de viscosité (VI)

L'indice de viscosité exprime la variation de la viscosité en fonction de la température.

Il peut se déterminer selon différentes méthodes :

- soit par le calcul

A) Méthode A.S.T.M. D 567 : Pour les huiles ayant un VI < 100

Si l'huile à tester possède la viscosité U à 37,8°C, on a par définition :

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100 = \frac{L - U}{D} \times 100$$

L = viscosité à 37,8°C d'une huile ayant un VI = 0 et la même viscosité à 98,9°C que l'huile à tester

H = viscosité à 37,8°C d'une huile étalon de VI = 100 et ayant la même viscosité à 98,9°C que l'huile à tester.

...

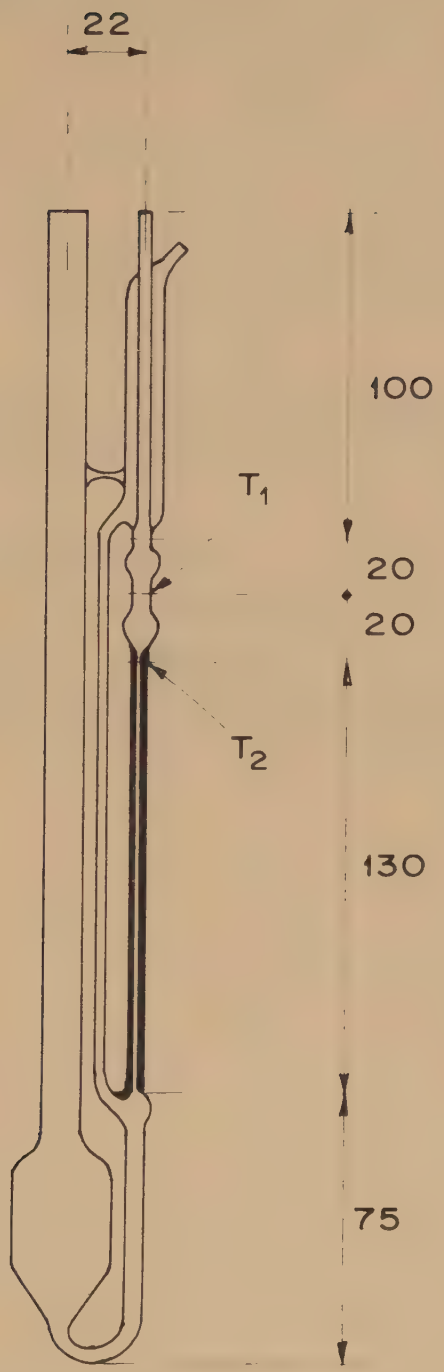



Fig . 4 _ Viscosimètre.

B) Méthode A.S.T.M. D 2270

Cette méthode, décrite pour la première fois dans l'édition de 1965 de A.S.T.M. Standards (53), fournit une définition nouvelle des indices de viscosité supérieurs à 100.

$$VI_E = \frac{(\text{colog } N) - 1}{0{,}0075} + 100$$

où $N = \log H - \log U / \log \nu_{98,9}$

avec $\nu_{98,9}$ = viscosité à 98,9°C de l'huile à tester

H et U ont la même signification que dans la méthode A.S.T.M. D 567.

Il faut noter toutefois que les valeurs de l'indice de viscosité légèrement supérieures à 100 ne montrent pas de différence significative entre les deux méthodes A et B

- soit par méthode graphique :

Abaque viscosité-température de J. GROFF (54) :

La détermination de VI se fait par lecture directe. Cet abaque comporte en plus le tracé des fourchettes de viscosité des différentes catégories SAE des huiles (fig. 5) pour VI et (fig. 6) pour $VI_E$.

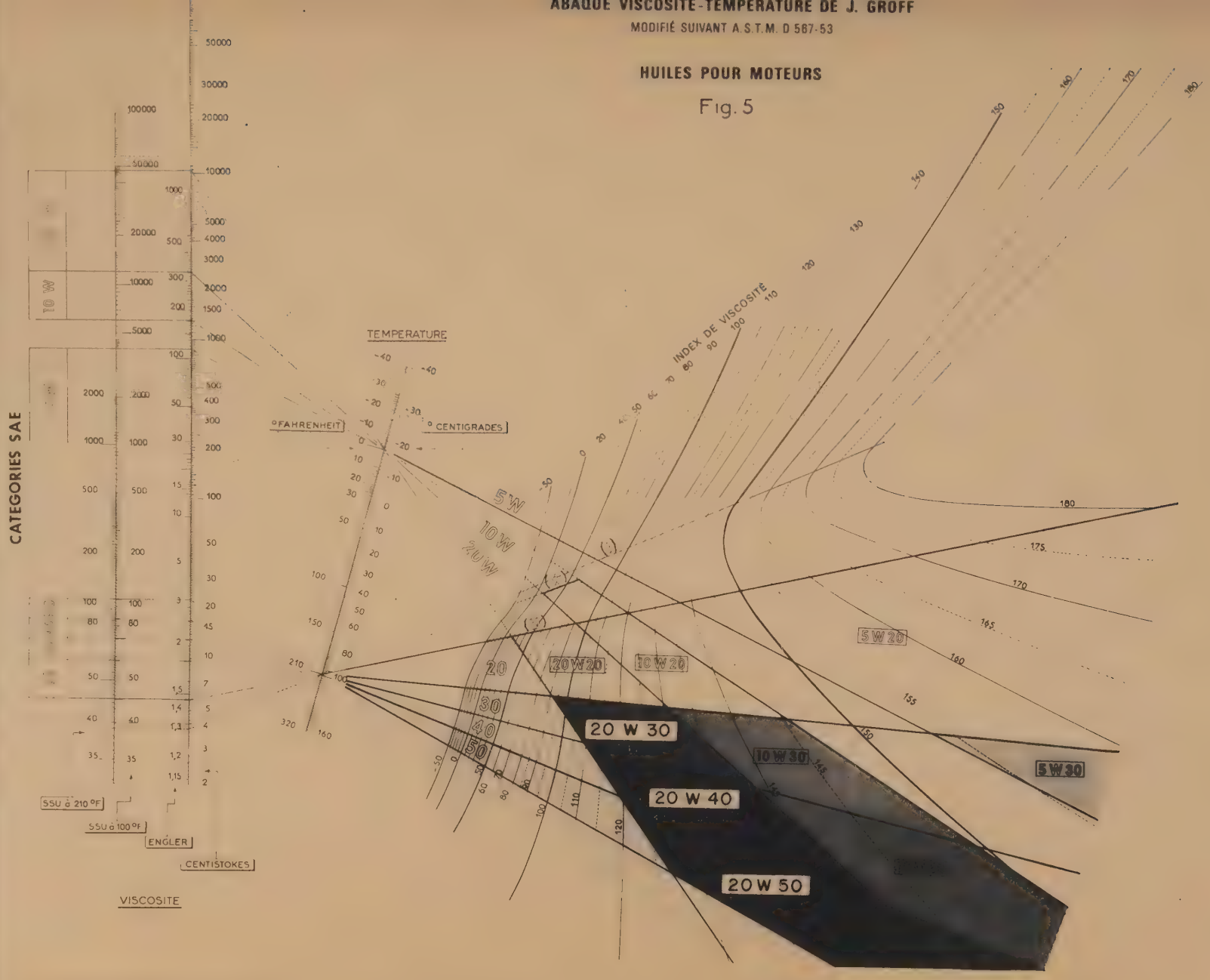
.../

# ABAQUE VISCOSITÉ-TEMPÉRATURE DE J. GROFF

MODIFIÉ SUIVANT A.S.T.M. D 567-53

## HUILES POUR MOTEURS

Fig. 5




Les fourchettes de viscosité correspondent aux valeurs données dans le "SAE HANDBOOK" édition 1967

(I) Limite inférieure de viscosité des huiles de la classification

(II) Limite inférieure de viscosité des huiles de la catégorie SAE 10 W

(III) Limite inférieure de viscosité des huiles de la catégorie SAE 20 W

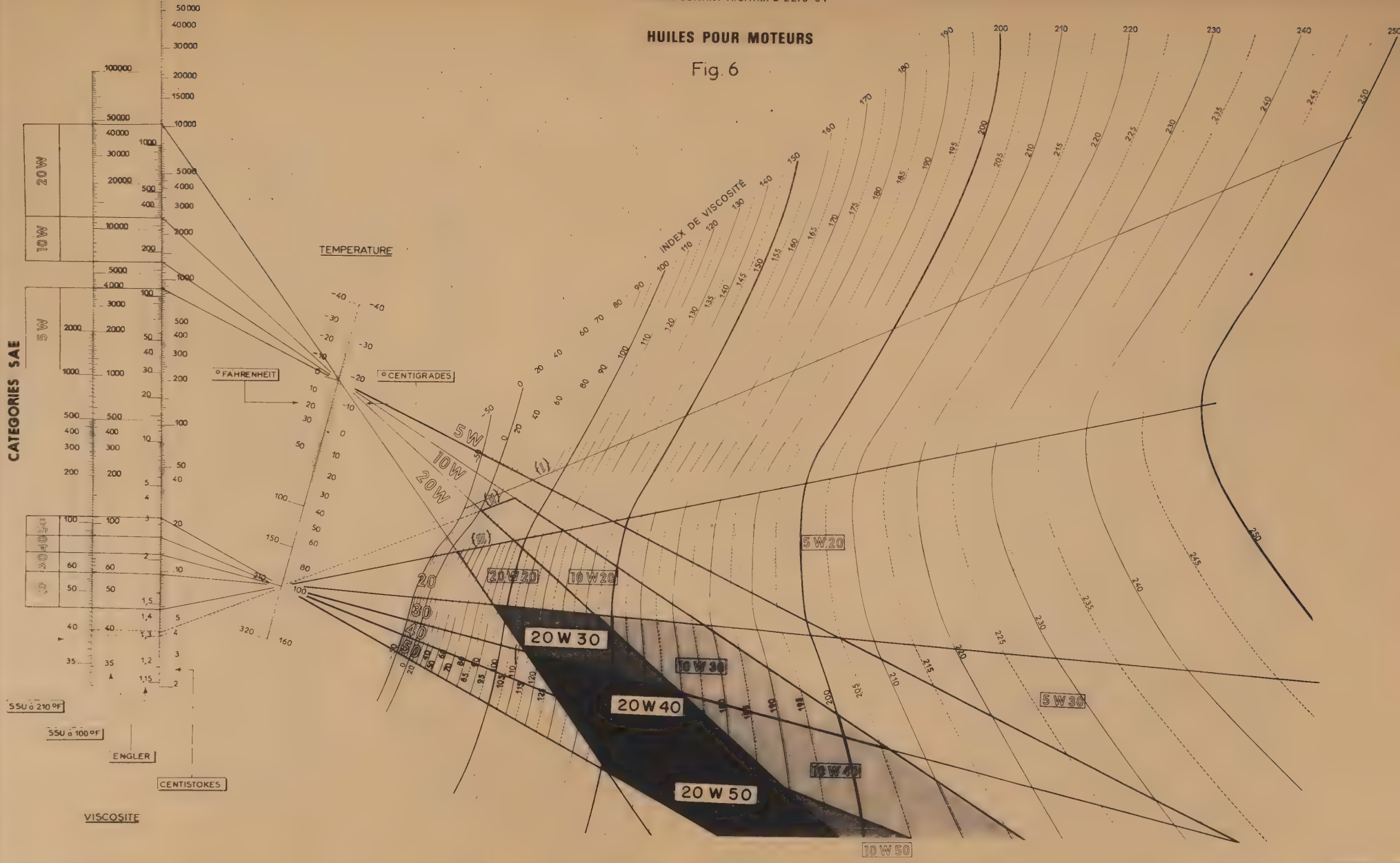

Sous la Direction de A. SCHELLING
CALCULÉ ET DESSINÉ PAR J. LONCLE
1967

ABAQUE VISCOSITE-TEMPERATURE DE J. GROFF

MODIFIÉ SUIVANT A.S.T.M. D 2270-64

# HUILES POUR MOTEURS

Fig. 6




Les fourchettes de viscosité correspondent aux valeurs données dans le "SAE HANDBOOK" édition 1967

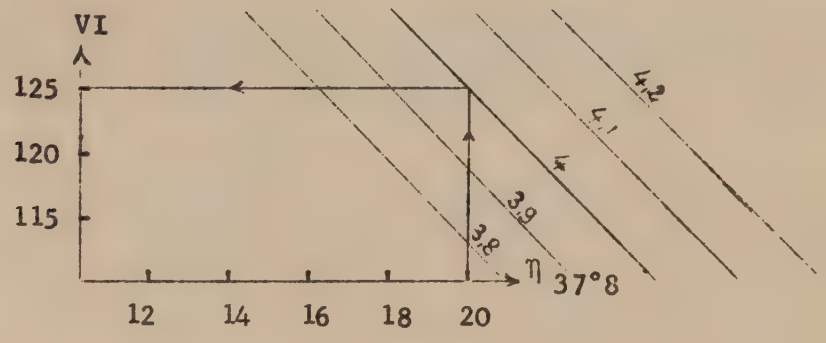
(I) Limite inférieure de viscosité des huiles de la classification

(II) Limite inférieure de viscosité des huiles de la catégorie SAE 10 W

(III) Limite inférieure de viscosité des huiles de la catégorie SAE 20 W

CALCULÉ ET DESSINÉ PAR

Cependant, des abaques plus récents (fig. 7) permettent d'obtenir l'indice de viscosité plus aisément et surtout avec plus de précision que les abaques de GROFF.




(Fig. 7)

- Propriétés viscosimétriques des esters étudiés

A l'aide des méthodes que nous venons de décrire, nous avons déterminé les propriétés viscosimétriques des diesters et triesters alcényl- et alcoyl-succiniques synthétisés (Tableaux 8 à 12) et nous allons discuter de l'influence de leur structure sur cette propriété.

- Sur le tableau 8 on constate que, mis à part le triester méthylique (l'ester n° 1), tous les produits ont des indices de viscosité remarquables. Mais les alcools ramifiés donnent des propriétés viscosimétriques moins bonnes que les alcools linéaires de même longueur. Ainsi l'ester n° 5 synthétisé avec le 2-éthyl hexanol a un indice de viscosité ($VI_E$) de 138 tandis que l'échantillon n° 6 avec l'octanol-1 a un indice de viscosité de 176.

- La comparaison des tableaux 9 et 10 fait apparaître que pour un même alcool les esters dodécènyl-succiniques ont une viscosité plus faible et un indice de viscosité beaucoup plus élevé que les esters tétrapropényl-succiniques.

  On voit donc que la linéarité de la chaîne joue un rôle très important sur les propriétés viscosimétriques des esters.

- Le tableau 11 donne les viscosités et indice de viscosité des esters obtenu à partir d'anhydrides alcényl-succiniques différents. On constate que la longueur de la chaîne de l'oléfine de départ a une certaine influence sur l'indice de viscosité. En effet, pour un même alcool, l'octanol-1, l'ester de l'A.M.H.S. (éch. 27) a un indice de viscosité inférieur à celui de l'A.D.D.S. (éch. 11 sur le tableau 9). De même l'ester de l'A.14-18.S. (éch. 22) a un indice de viscosité supérieur à celui de l'A.6-8.S. (éch. 26

.../

- Enfin, la présence d'une troisième fonction ester dans les produits dérivant de l'undécylénate de méthyle en augmente notablement la viscosité et l'indice de viscosité (éch. n° 7 du tableau 8 et n° 12 du tableau 9).

- Le tableau 12 donne les valeurs des viscosités et indice de viscosité de différents esters après hydrogénation de la double liaison (-C=C-). Les variations de viscosité, positives ou négatives, ne sont pas significatives

Tableau 8

Viscosité et indice de viscosité des triesters de l'A.C.D.S.

| Alcool utilisé | Réf. | Viscosité (cSt) | | Indice de viscosité | | Catégorie SAE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 37,8°C | 98,9°C | VI | $VI_E$ | |
| Méthanol | 1 | 15,79 | 3,32 | 83 | - | - |
| n-propanol | 2 | 16,60 | 3,83 | 142 | 135 | - |
| n-butanol | 3 | 16,55 | 3,91 | 154 | 147 | - |
| n-hexanol | 4 | 21,10 | 4,82 | 165 | 170 | - |
| 2-éthyl hexanol | 5 | 37,20 | 6,46 | 132 | 138 | 5 W 20 |
| n-octanol | 6 | 30,70 | 6,30 | 153 | 176 | 5 W 20 |
| n-décanol | 7 | 31,00 | 6,50 | 157 | 184 | 5 W 20 |
| n-dodécanol | 8 | 50,50 | 9,20 | 146 | 179 | 5 W 20 |
| Alfol 610 | 9 | 33,90 | 6,73 | 151 | 173 | 5 W 20 |

Tableau 9

Viscosité et indice de viscosité des diesters de l'A.D.D.S.

| Alcool utilisé | Réf. | Viscosité (cSt) | | Indice de viscosité | | Catégori SAE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 37,8°C | 98,9°C | VI | $VI_E$ | |
| Isopropanol | 10 | 9,74 | 2,50 | 88 | - | - |
| n-octanol | 11 | 15,85 | 3,77 | 150 | 143 | - |
| n-décanol | 12 | 19,00 | 4,43 | 165 | 163 | - |
| n-dodécanol | 13 | 27,15 | 5,65 | 153 | 168 | 5 W 20 |
| Alfol 610 | 14 | 17,00 | 4,00 | 157 | 150 | - |

...

Tableau 10

Viscosité et indice de viscosité des diesters de l'A.T.P.S.

| Alcool utilisé | Réf. | Viscosité (cSt) | | Indice de viscosité | | Catégori SAE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 37,8°C | 98,9°C | VI | $VI_E$ | |
| Isopropanol | 15 | 42,65 | 5,50 | 57 | - | - |
| 2-éthyl hexanol | 16 | 41,16 | 5,36 | 54,4 | - | - |
| n-octanol | 17 | 31,80 | 5,33 | 112 | 110 | - |
| n-décanol | 18 | 38,00 | 6,02 | 113 | 113 | 10 W 20 |
| n-tétradécanol | 19 | 50,25 | 7,77 | 125 | 132 | 10 W 20 |
| n-dodécanol + n-octanol | 20 | 38,20 | 6,36 | 125 | 128 | 10 W 20 |
| Alfol 610 | 21 | 32,00 | 5,20 | 101 | 101 | - |

Tableau 11

Viscosité et indice de viscosité du diester de divers anhydrides alcényl-succiniques

| Anhydride utilisé | Alcool utilisé | Réf. | Viscosité (cSt) | | Indice de viscosité | | Catégori SAE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 37,8°C | 98,9°C | VI | $VI_E$ | |
| A.14-18.S. | n-octanol | 22 | 21,03 | 4,43 | 140 | 135 | - |
| A.14-18.S. | Alfol 610 | 23 | 33,32 | 6,12 | 138 | 145 | 5 W 20 |
| A.14-18.S. | Alfol 810 | 24 | 35,30 | 6,05 | 127 | 130 | 5 W 20 |
| A.14-18.S. | Alfol 610 + 1012 | 25 | 40,30 | 6,63 | 126 | 130 | 10 W 20 |
| A.6 - 8.S. | n-octanol | 26 | 14,48 | 3,28 | 105 | 103 | - |
| A.M.H.S. | n-octanol | 27 | 14,25 | 3,28 | 110 | 109 | - |

...

Tableau 12

Viscosité et indice de viscosité de différents esters hydrogénés

| hydride tilisé | Alcool utilisé | Réf | Viscosité (cSt) | | Indice de viscosité | | Catégorie SAE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 37,8°C | 98,9°C | VI | $VI_E$ | |
| .C.D.S. | n-décanol | 7 H | 40,42 | 8,60 | 158 | 212 | 5 W 20 |
| .C.D.S. | n-dodécanol | 8 H | 48,85 | 9,26 | 149 | 188 | 5 W 20 |
| .D.D.S. | n-octanol | 11 H | 14,95 | 3,62 | 146 | 140 | - |
| .D.D.S. | Alfol 610 | 14 H | 18,84 | 4,12 | 140 | 133 | - |
| .T.P.S. | n-décanol | 18 H | 30,70 | 5,25 | 113 | 112 | - |
| .T.P.S. | n-dodécanol + n-octanol | 20 H | 39,20 | 6,23 | 116 | 117 | 10 W 20 |
| 14-18.S. | n-octanol | 22 H | 29,40 | 5,55 | 137 | 141 | - |
| 14-18.S. | Alfol 610 | 23 H | 34,70 | 6,20 | 134 | 140 | 5 W 20 |
| 14-18.S. | Alfol 810 | 24 H | 30,10 | 5,67 | 138 | 143 | 5 W 20 |

## II - Point d'écoulement ou de figeage

Une des données importantes pour un lubrifiant est de savoir en dessous de quelle température la viscosité n'est plus compatible avec un écoulement normal. Cette température correspond, en pratique au point d'écoulement ou point de figeage et il est considéré comme la caractéristique principale conditionnant la mise en marche d'un moteur à basse température.

On sait que le point de figeage d'un lubrifiant est la plus basse température à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitation dans les conditions de la norme A.S.T.M. D 97.

Nous avons porté sur les tableaux 13 et 14 les valeurs des points d'écoulement des esters alcényl et alcoyl succiniques.

- On remarque que le point de figeage, pour un poids moléculaire donné, est très sensible au degré de ramification ; plus la molécule est branchée, plus son point de figeage est bas par rapport à celui de la molécule linéaire correspondante. Par exemple le diester de l'A.D.D.S. (éch. n° 12) a un point d'écoulement de -26°C, tandis que celui de l'ester correspondant de l'A.T.P.S. (éch. n° 18) est de -43°C.

D'une façon générale, l'influence de la ramification se fait sentir par suite de la perte de symétrie qui en résulte. De sorte que des branches disposées de manière trop régulière peuvent élever le point d'écoulement au lieu de l'abaisser.

.../

Le point d'écoulement varie en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcool. On observe un point d'écoulement élevé pour les esters du dodécanol (-2 pour l'ester n° 8 et -1 pour l'ester n° 13) et du tétradécanol (+20 pour l'ester n° 19) tandis que pour les autres alcools ($C_1$ à $C_{10}$) on a un point d'écoulement assez bas (-30 à -50).

Les esters hydrogénés ont un point d'écoulement beaucoup plus élevé que les esters insaturés correspondants. L'hydrogénation de la double liaison suffit à provoquer cette perte en point d'écoulement.

Tableau 13

Point d'écoulement des triester et diester alcényl-succiniques

| Anhydride / Alcool | A.C.D.S. | | A.D.D.S. | | A.T.P.S. | | A.14-18.S. | | A.6 - 8.S. | | A.M.H.S. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Réf | P.E. °C | Réf | P.E. °C | Réf | P.E. °C | Réf | P.E. °C | Réf | P.E. °C | Réf | P.E. °C |
| éthanol | 1 | - 40 | | | | | | | | | | |
| -propanol | 2 | - 60 | | | | | | | | | | |
| sopropanol | | | 10 | - 30 | 15 | - 35 | | | | | | |
| -butanol | 3 | - 47 | | | | | | | | | | |
| -hexanol | 4 | - 52 | | | | | | | | | | |
| -éthyl-hexanol | 5 | - 44 | | | 16 | - 40 | | | | | | |
| -octanol | 6 | - 50 | 11 | - | 17 | - 42 | 22 | - 38 | 26 | - 57 | 27 | - 60 |
| -décanol | 7 | - 22 | 12 | - 26 | 18 | - 43 | | | | | | |
| -dodécanol | 8 | - 2 | 13 | - 1 | | | | | | | | |
| -tétradécanol | | | | | 19 | + 20 | | | | | | |
| n-dodécanol<br>n-octanol | | | | | 20 | - 40 | | | | | | |
| lfol 610 | 9 | - 35 | 14 | - 45 | 21 | - 49 | 23 | - 34 | | | | |
| lfol 810 | | | | | | | 24 | - 32 | | | | |
| lfol 610<br>+ 1012 | | | | | | | 25 | - 31 | | | | |

...

Tableau 14

Point d'écoulement des différents esters hydrogénés

| Anhydride / Alcool | A.C.D.S. | | A.D.D.S. | | A.T.P.S. | | A.14-18.S. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Réf | P.E. °C | Réf | P.E. °C | Réf | P.E. °C | Réf | P.E. °C |
| n-octanol | | | 11 H | - 1 | | | 22 H | - 21 |
| n-décanol | 7 H | - 2 | | | 18 H | - 25 | | |
| n-dodécanol | 8 H | + 27 | | | | | | |
| n-dodécanol + n-octanol | | | | | 20 H | - 27 | | |
| Alfol 610 | | | 14 H | - 25 | | | 23 H | - 20 |
| Alfol 810 | | | | | | | 24 H | - 20 |

## III - Stabilité thermique

La stabilité thermique est relativement importante pour les lubrifiants. Si le lubrifiant porté à des températures élevées est décomposé, il perd évidemment son efficacité. Or les températures maximales d'utilisation ont tendance à augmenter continuellement, en raison de l'accroissement des performances des moteurs et des exigences plus grandes des conducteurs, sur autoroutes en particulier.

Il est donc nécessaire que le lubrifiant ait une stabilité thermique suffisante pour que son efficacité soit conservée.

On peut apprécier cette stabilité de diverses manières, nous en avons choisi deux :

### III.1 Méthode par mesure de la variation de viscosité (10)

Nous allons étudier et comparer la stabilité de certains esters alcoyl et alcényl-succiniques, par la mesure de la variation de viscosité à 98,9°C après chauffage à des températures comprises entre 200 et 300°C, sous courant d'azote pendant 24 heures.

La stabilité est caractérisée par la formule :

$$\% \text{ variation de la viscosité} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100$$

avec $V_1$ = viscosité à 98,9°C de l'huile avant chauffage

$V_2$ = viscosité à 98,9°C de l'huile après chauffage

.../

Le tableau 15 donne les valeurs de la stabilité thermique des triesters obtenus à partir de l'A.C.D.S. Les triesters sont des esters stables thermiquement car les variations de viscosité sont inférieures à 10 %.

Le tableau 16 donne les valeurs de la stabilité thermique de certains diesters des anhydrides dodécènyl et tétrapropényl-succiniques (éch. n° 12, 14, 18 et 20). Ces produits sont stables car les variations de viscosité sont aussi inférieures à 10 %.

La viscosité des esters de l'anhydride tétrapropényl-succinique est plus faible, sans doute par suite du cracking de la chaîne tétrapropylène.

Le tableau 17 donne la stabilité thermique des esters hydrogénés et on voit que celle-ci est supérieure à celle des esters insaturés correspondants. On peut comparer, par exemple dans les tableaux 15, 16 et 17, le triester n° 8 et les diesters n° 14, 18, 20 avant et après hydrogénation. On remarque que pour les esters hydrogénés, la viscosité varie moins.

Tableau 15

Stabilité thermique des triesters

| hydride | Alcool | Réf | Propriétés viscosimétriques avant chauffage | | Température de chauffage °C | Propriétés viscosimétriques après chauffage | | Variation de la viscosité % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\eta$ 98,9°C (cSt) | $VI_E$ | | $\eta$ 98,9°C (cSt) | $VI_E$ | |
| .C.D.S. | n-propanol | 2 | 3,82 | 135 | 280 | 3,90 | 145 | + 2,09 |
| .C.D.S. | n-butanol | 3 | 3,91 | 147 | 280 | 4,02 | 148 | + 2,81 |
| .C.D.S. | n-hexanol | 4 | 4,82 | 170 | 280 | 4,92 | 173 | + 2,07 |
| .C.D.S. | n-octanol | 6 | 6,30 | 176 | 250 | 6,38 | 171 | + 1,20 |
| .C.D.S. | n-dodécanol | 8 | 9,20 | 179 | 280 | 10 | 176 | + 8,60 |

Tableau 16

Stabilité thermique des diesters

| hydride | Alcool | Réf | Propriétés viscosimétriques avant chauffage | | Température de chauffage °C | Propriétés viscosimétriques après chauffage | | Variation de la viscosité % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\eta$ 98,9 °C (cSt) | $VI_E$ | | $\eta$ 98,9°C (cSt) | $VI_E$ | |
| .D.D.S. | n-décanol | 12 | 4,43 | 165 | 250 | 4,86 | 150 | + 9,70 |
| .D.D.S. | Alfol 610 | 14 | 4,00 | 150 | 250 | 4,15 | 165 | + 3,95 |
| .T.P.S. | n-décanol | 18 | 6,02 | 113 | 250 | 6,05 | 117 | + 0,49 |
| .T.P.S. | n-dodécanol + n-octanol | 20 | 6,36 | 128 | 250 | 6,05 | 111 | - 4,80 |

.../

Tableau 17

Stabilité thermique des esters hydrogénés

| hydride | Alcool | Réf | Propriétés viscosimétriques avant chauffage | | Température de chauffage °C | Propriétés viscosimétriques après chauffage | | Variation de la viscosité % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | η 98,9°C (cSt) | $VI_E$ | | η 98,9°C (cSt) | $VI_E$ | |
| .C.D.S. | n-dodécanol | 8 H | 9,26 | 188 | 280 | 10 | 183 | + 7,9 |
| .D.D.S. | Alfol 610 | 14 H | 4,12 | 133 | 250 | 4,15 | 149 | + 0,72 |
| .T.P.S. | n-décanol | 18 H | 5,25 | 112 | 250 | 5,22 | - | - 0,57 |
| .T.P.S. | n-dodécanol + n-octanol | 20 H | 6,23 | 117 | 250 | 6,06 | 174 | - 2,80 |

III.2 Méthode par l'isoténiscope à haute pression

Les mesures à l'isoténiscope définissant uniquement une température au-delà de laquelle le produit est inutilisable, elles n'apportent aucun renseignement sur les conséquences des effets thermiques de longue durée

Principe

La mesure de la stabilité thermique est ici basée sur la variation de pression en fonction de la température quand on travaille à volume constant.

On sait que la tension de vapeur d'un fluide est directement proportionnelle à la température et qu'à l'équilibre on a :

$$\Delta s dt + \Delta v dp = 0$$

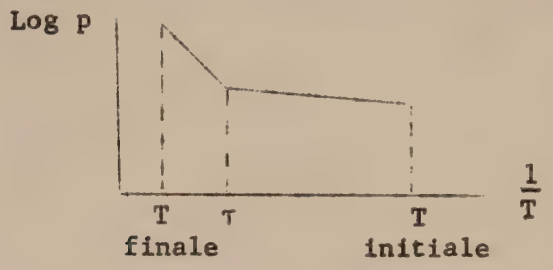
Si on néglige le volume d'une molécule condensée, après intégration on a :

$$\log p = \frac{-\Delta H}{RT} + cte$$

La pression étant proportionnelle au nombre de molécules présentes, quand un produit se décompose en plusieurs molécules, il y a augmentation de la tension de vapeur, donc une brusque augmentation de la pression.

.../

En traçant la courbe log p en fonction de $\frac{1}{T}$, on observe un changement de pente de la courbe à une certaine température.




Cette température $\tau$ est considérée comme le seuil de décomposition du lubrifiant.

La figure 8 donne le schéma de principe de l'appareil utilisé, tandis que la figure 9 donne une représentation plus détaillée de la chambre d'essai.

Avec cet appareil, nous avons déterminé le seuil de décomposition thermique de quelques esters insaturés et hydrogénés pour observer l'influence de la structure sur le seuil de décomposition.

Sur la figure 10 sont tracées les courbes de décomposition des triesters n° 7, 7 H et 8 H. Les seuils de décomposition de ces corps sont respectivement de 338°C, 385°C et 380°C.

On remarque que le triester hydrogéné (n° 7 H) est beaucoup plus stable que le triester insaturé correspondant (n° 7).

Sur la figure 11, on compare aussi les stabilités thermiques d'un diester avant (n° 14) et après hydrogénation (n° 14 H). Cet ester est l'ester de l'anhydride dodécènyl succinique avec l'Alfol 610. L'ester insaturé (n° 14) a un seuil de décomposition de 335°C, alors que celui du composé saturé (14 H) est de 360°C.

Pour les esters n° 20 et 20 H de l'anhydride tétrapropényl-succinique avec le mélange d'alcool $C_8$ et $C_{12}$, les seuils de décomposition sont de 320°C (ester insaturé n° 20) et de 348°C (ester hydrogéné n° 20 H) (voir figure 12). Tous ces résultats confirment la plus grande stabilité des produits hydrogénés par rapport aux produits correspondants qui contiennent une insaturation.

Pour observer l'influence de la ramification de l'oléfine de départ sur le seuil de dégradation thermique, nous avons représenté sur la figure 13 les courbes de décomposition des diesters préparés par réaction de l'alcool isopropylique avec les anhydrides dodécènyl-succinique (ester n° 10) et tétrapropényl-succinique (ester n° 15). Les températures de décomposition sont respectivement de 248°C pour l'ester n° 10 et 215°C pour l'ester n° 15.

...

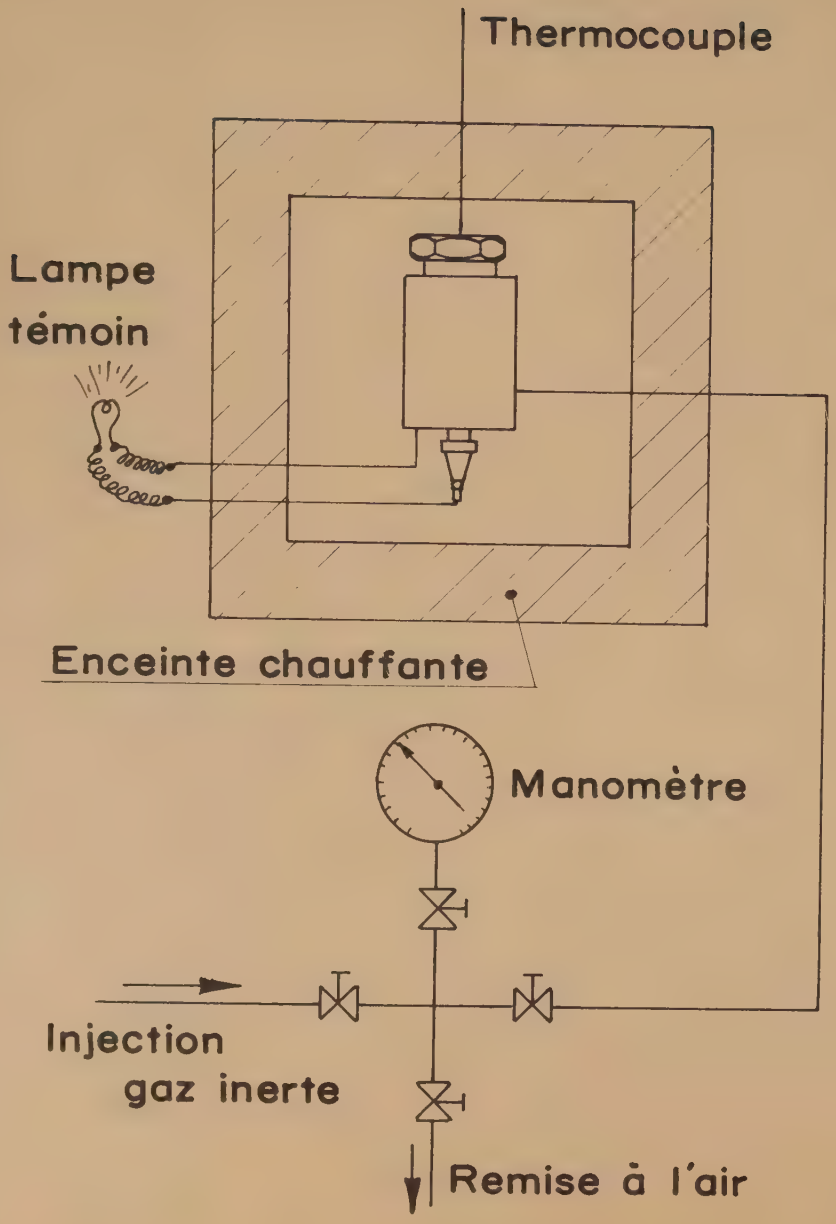

Thermocouple
Lampe
témoin
Enceinte chauffante
Manomètre
Injection
gaz inerte
Remise à l'air

Fig . 8 _

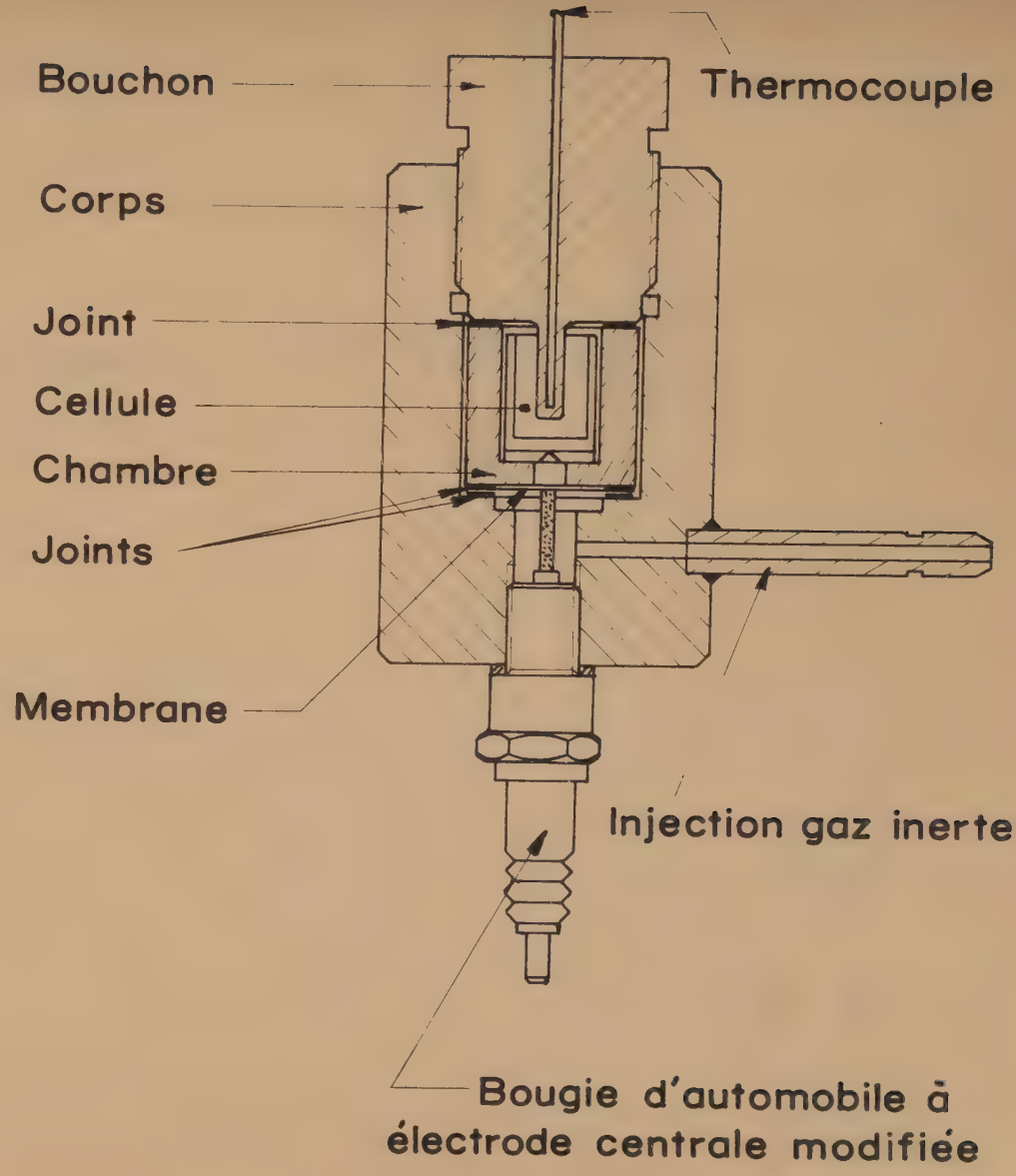

Bouchon
Thermocouple
Corps
Joint
Cellule
Chambre
Joints
Membrane
Injection gaz inerte
Bougie d'automobile à
électrode centrale modifiée

Fig . 9 _

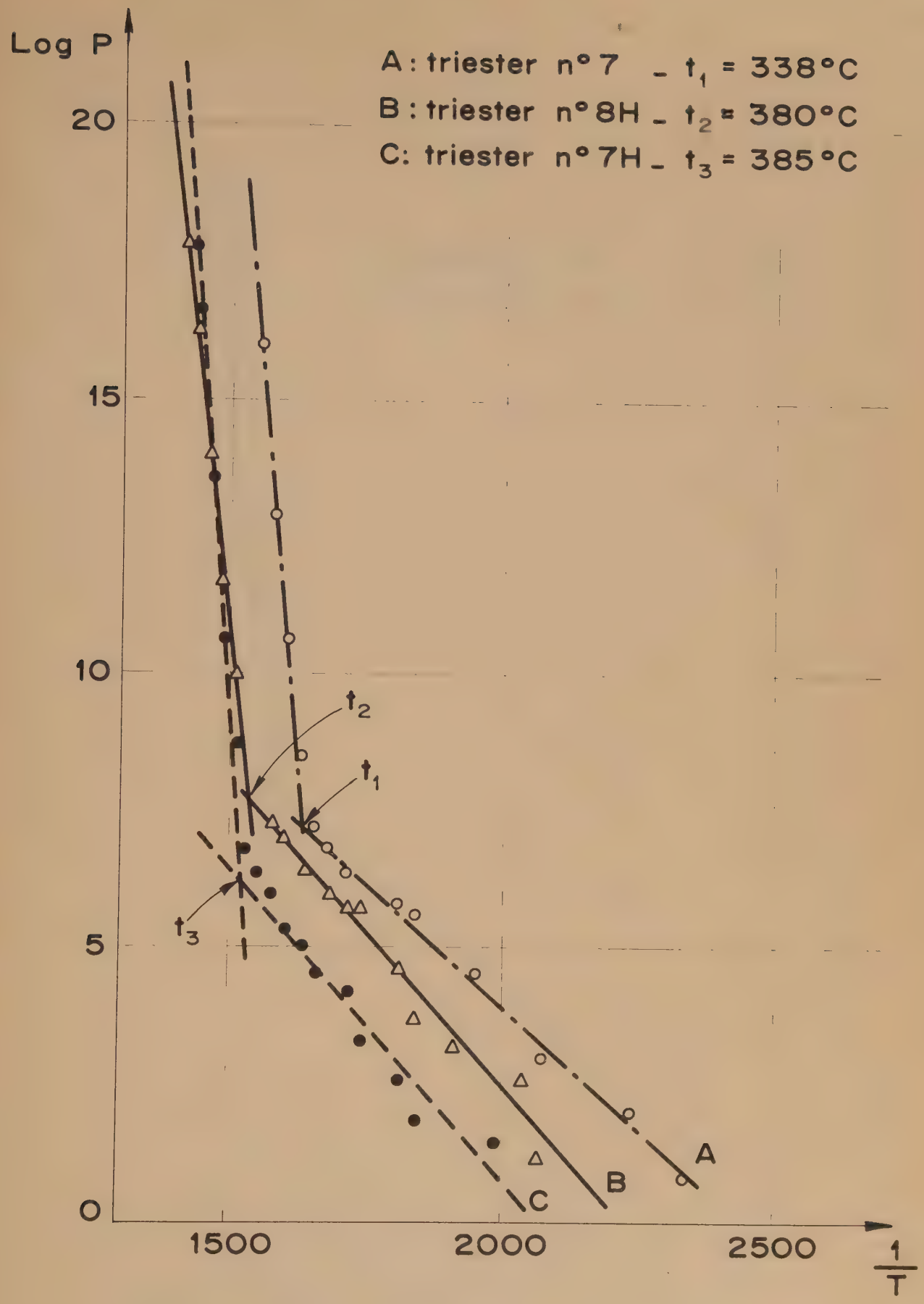



Fig. 10_ Seuils de décomposition de triesters.

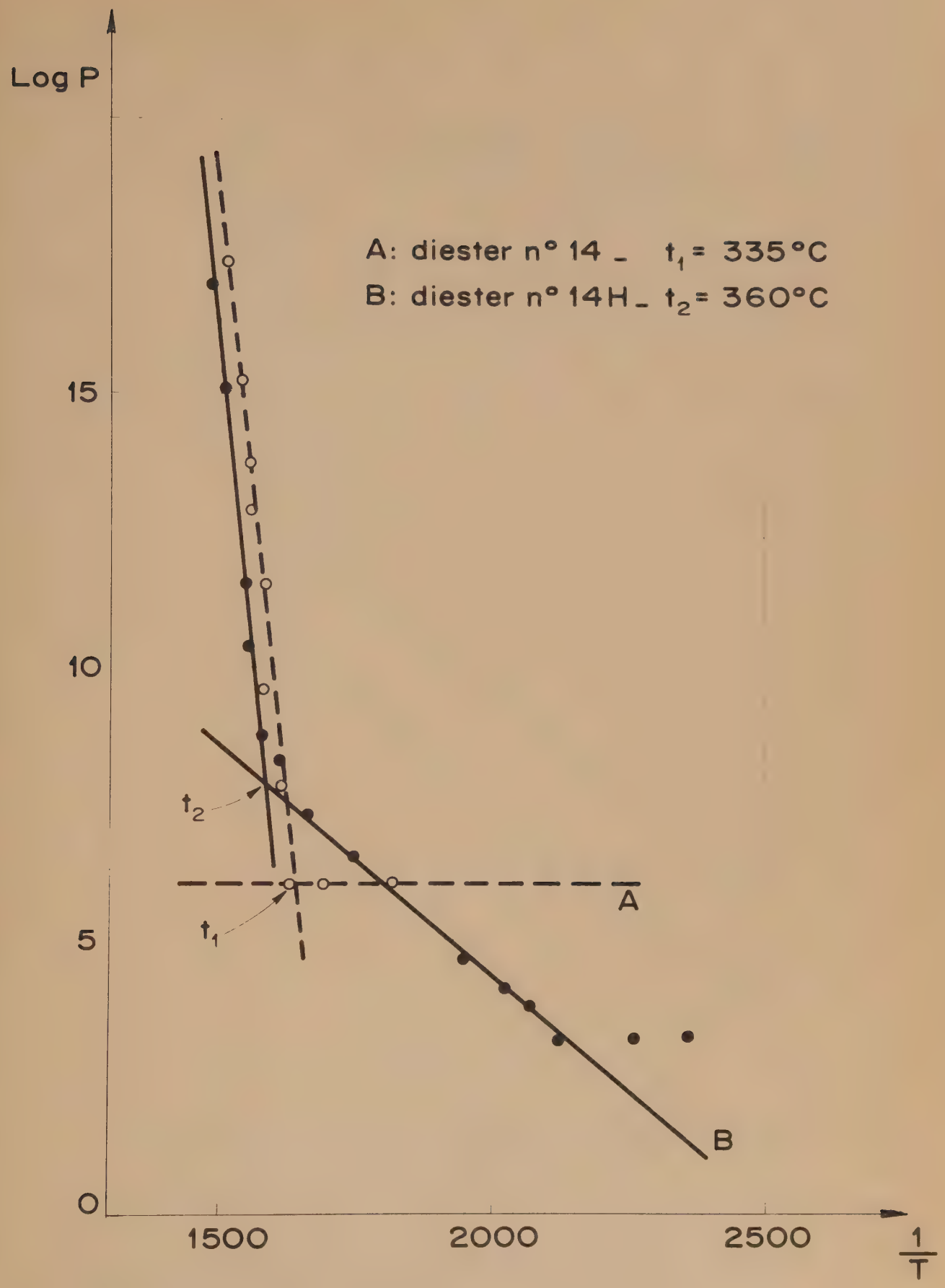



Fig. 11 _ Seuils de décomposition de diesters.

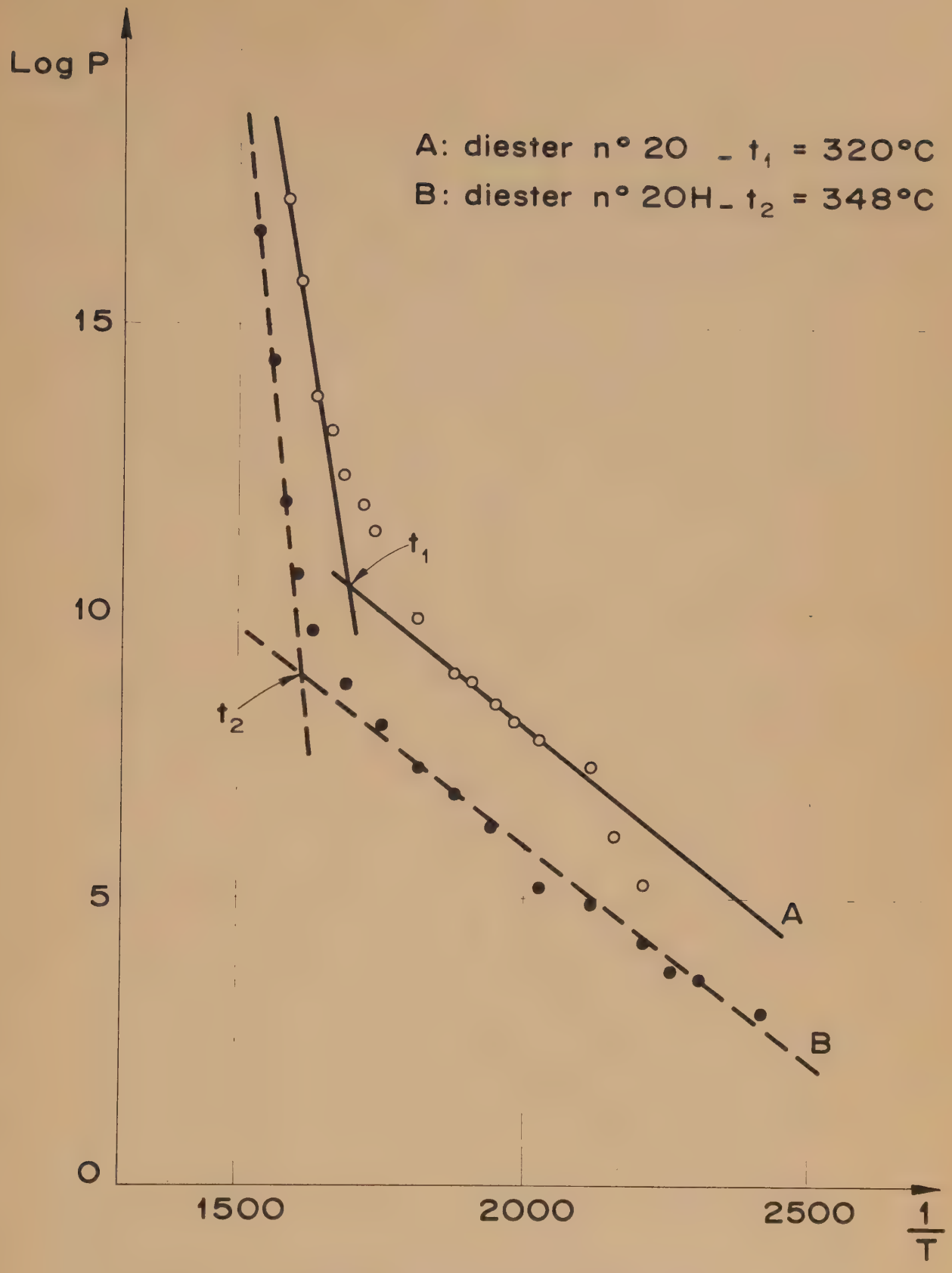



Fig. 12 _ Seuils de décomposition de diesters.

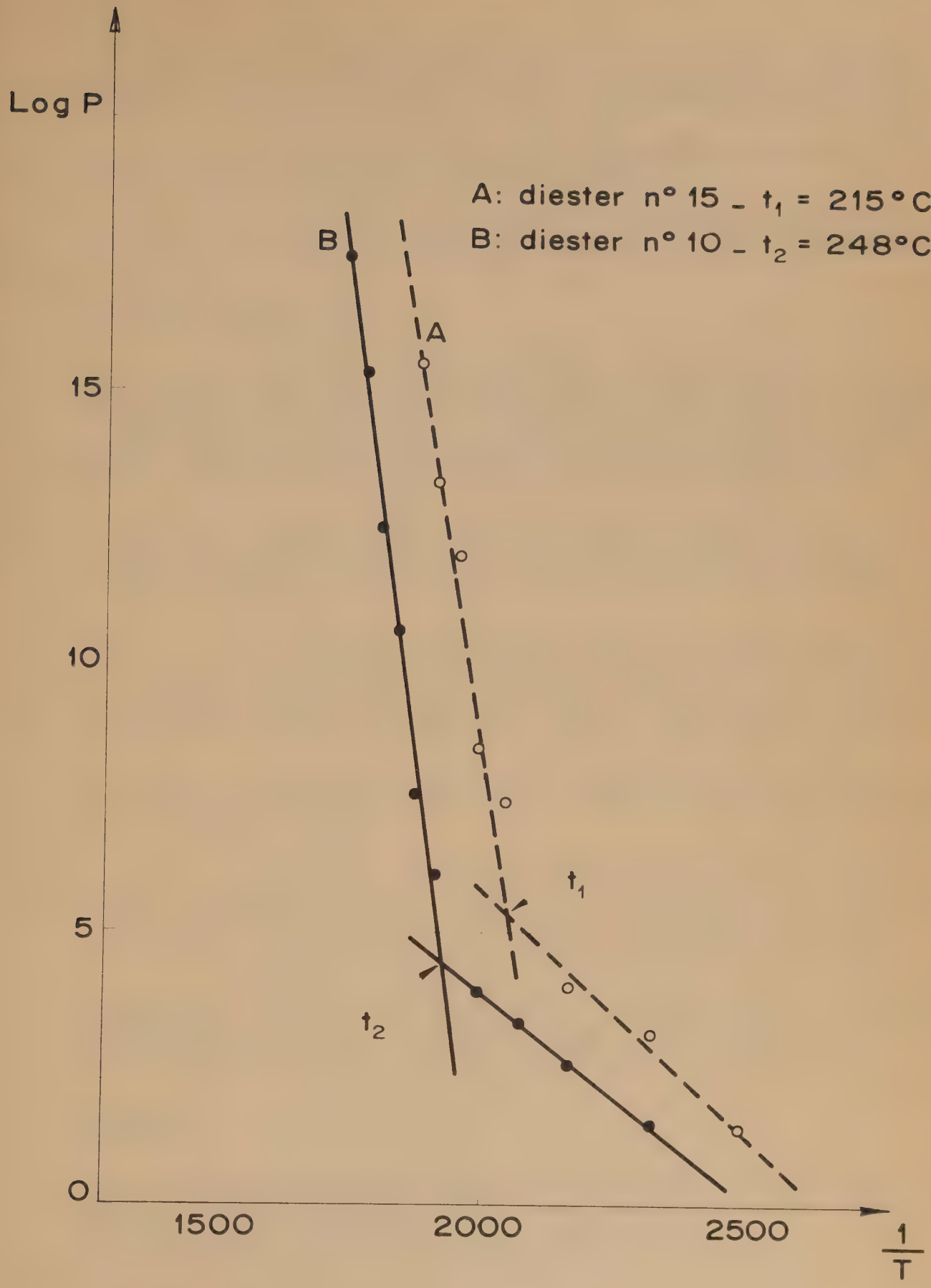



Fig. 13_ Seuils de décomposition de diesters.

Le dodécényl-succinate est donc plus stable que le tétrapropényl-succinate. Ceci montre donc que la ramification de l'oléfine de départ, ici le tétrapropylène, diminue la stabilité thermique de l'ester.

Ces différents résultats confirment que la structure de l'ester joue un rôle important dans la stabilité thermique.

Pour améliorer cette qualité, il est donc préférable de partir d'oléfines et d'alcools linéaires et d'hydrogénér ensuite les esters obtenus.

## IV - Stabilité à l'oxydation

Après la stabilité thermique, nous avons étudié la résistance des esters à l'oxydation et on conçoit aisément l'importance de ce phénomène. Cette résistance à l'oxydation est mesurée en système statique, à pression constante et volume variable, en présence d'oxygène moléculaire suivant deux techniques différentes, d'une part en régime purement thermique, d'autre part en présence de catalyseurs métalliques et d'un inhibiteur.

La figure 14 donne la consommation d'oxygène au cours de l'oxydation purement thermique (6 heures à 140°C) de deux diesters : un diester insaturé n° 12 (A.D.D.S. + n-décanol) et un diester hydrogéné n° 14 H (A.D.D.S. + Alfol 610).

On constate que l'ester 12 a fixé 7,9 moles d'oxygène avec une vitesse maximale de la réaction d'oxydation : $V_m = 8,1.10^{-4}$ mol.$l^{-1}$.$sec^{-1}$ et un temps de réaction nécessaire pour atteindre cette vitesse : $T_{Vm}$ = 1 h 53. Par contre, le diester hydrogéné 14 H a fixé 0,7 mole d'oxygène avec une vitesse maximale $V_m = 9,2.10^{-4}$ mole.$l^{-1}$.$sec^{-1}$ et un temps $T_{Vm}$ de 4 h.

La figure 15 représente la résistance à l'oxydation de ces mêmes diesters 12 et 14 H en présence de 5 ppm de fer et de 0,07 % en poids de phényl-β-naphtylamine.

La période d'induction à 160°C est passée pour le diester n° 12 à 15 minutes et pour le diester n° 14 H à 5 heures. A titre de comparaison, on indique les valeurs correspondantes obtenues avec un diester commercial $K_9$ (trimethyl-2,2,4-(2,4,4) adipate de n-octyle n-décyle).

L'ensemble de ces résultats montre d'une part que le diester hydrogéné est plus stable à l'oxydation que le diester insaturé, mais que d'autre part il est, tant du point de vue résistance à l'oxydation que de la stabilité à l'anti-oxydant, au moins équivalent à l'ester $K_9$.

## V - Volatilité

Cette propriété revêt une importance croissante à mesure que les huiles lubrifiantes ont à affronter des températures de service plus élevées, surtout lorsque ces dernières dépassent 200°C.

.../

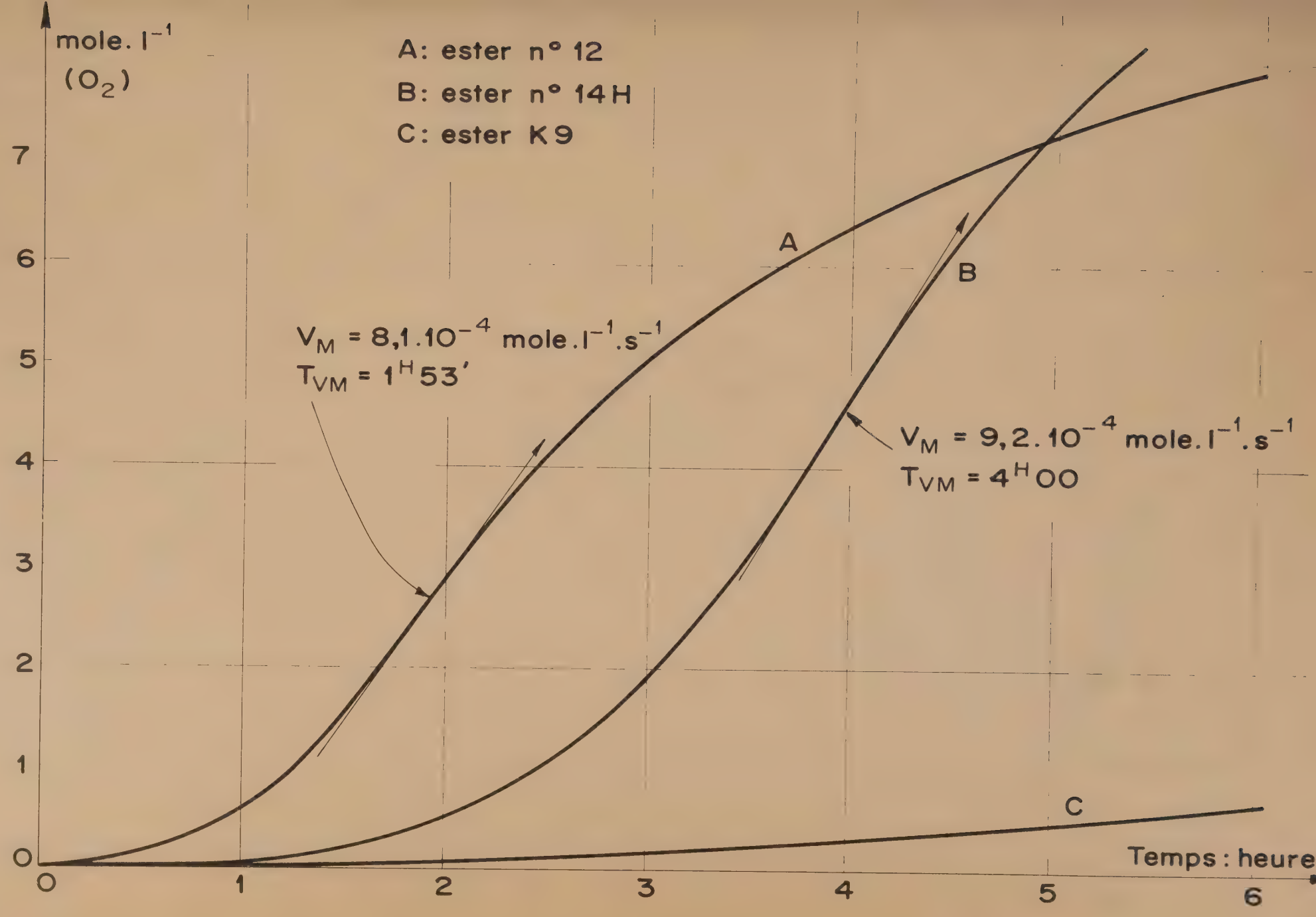



Fig. 14 _ Oxydation de diesters à 140°C.

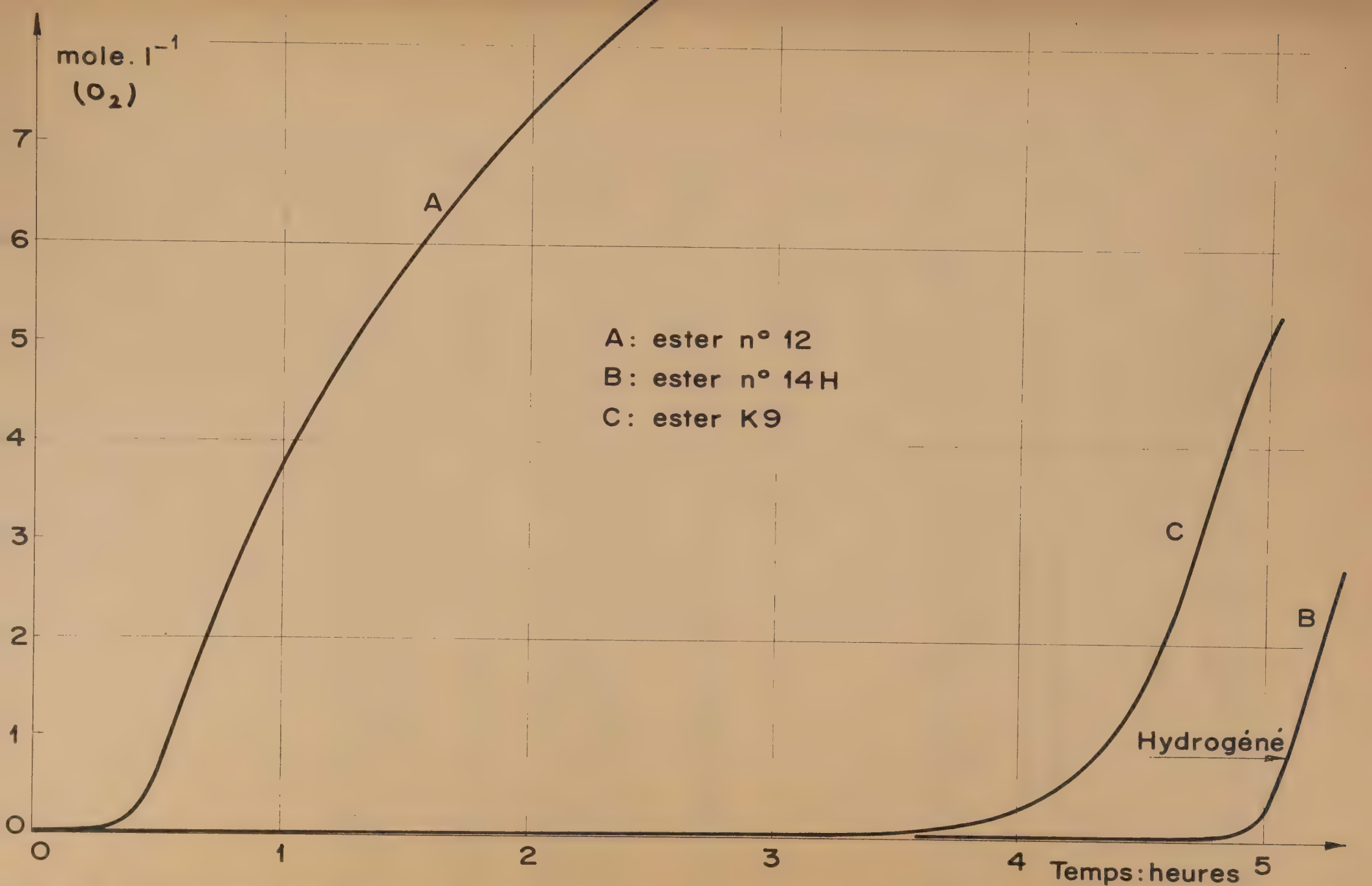



Fig. 15_ Oxydation de diesters en présence de catalyseur et d'inhibiteur à 160 °C _

Pour obtenir des valeurs comparables de volatilité, on mesure la perte de poids, après chauffage, de l'huile traversée par un courant de gaz inerte à un débit constant (norme D 972).

Cette perte de poids est désignée par :

$$\frac{S - W}{S} \times 100$$

S étant le poids de l'échantillon avant chauffage

W étant le poids de l'échantillon après chauffage

En fait, il est surtout intéressant, d'un point de vue pratique de déterminer la volatilité d'une composition lubrifiante contenant l'ester, plutôt que celle de l'ester lui-même. C'est ce que nous avons fait en utilisant la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Huile minérale 200 Neutral | 69 % |
| Ester | 20 % |
| Additif de VI (Garbacryl $T_{70}$) | 5,5 % |
| Additif détergent et antioxydant (Lubrizol 1826) | 5,5 % |

Les résultats des mesures de pertes par évaporation de diverse compositions contenant des esters alcényl ou alcoyl succiniques sont rassemblés dans les tableaux 18 et 19.

Les esters obtenus à partir de l'A.C.D.S. ou de l'A.D.D.S. (esters 3 à 14 du tableau 18) rentrent tous dans la catégorie SAE 10 W 30. Dans cette catégorie, les huiles doivent avoir une perte par évaporation inférieure à 18 %. Or, toutes nos compositions accusent une perte de poids inférieure à 12 % ; ces esters permettent donc de préparer des huiles de faible volatilité.

Les diesters obtenus à partir de l'A.T.P.S. (n° 18 et 20 du tableau 18) sont classés dans la catégorie 20 W 30 et dans cette catégorie, i ont aussi une bonne stabilité à l'évaporation.

Le tableau 19 permet de comparer les diesters insaturés et hydrogénés : On constate une amélioration par hydrogénation de la tenue à l'évaporation. En effet, les pertes par évaporation diminuent après hydrogénation de 1,2 % pour le diester 14, 2,5 % pour le diester 18 et 0,9 % pour le diester 20.

.../

Tableau 18

Volatilité de compositions lubrifiantes
à base de triesters ou de diesters

| Anhydride | Alcool | Réf | Viscosité (cSt) | | Indice de viscosité | | Perte par évaporation % | Catégorie SAE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 37,8°C | 98,9°C | VI | $VI_E$ | | |
| A.C.D.S. | n-butanol | 3 | 67,70 | 11,40 | 142 | 175 | 9,00 | 10 W 30 |
| A.C.D.S. | n-hexanol | 4 | 67,00 | 11,00 | 140 | 167 | 9,70 | 10 W 30 |
| A.C.D.S. | n-octanol | 6 | 74,30 | 11,72 | 137 | 170 | 4,80 | 10 W 30 |
| A.C.D.S. | Alfol 610 | 9 | 68,99 | 11,65 | 144 | 176 | 12,00 | 10 W 30 |
| A.D.D.S. | n-décanol | 12 | 65,50 | 10,87 | 140 | 169 | 4,40 | 10 W 30 |
| A.D.D.S. | Alfol 610 | 14 | 63,10 | 10,49 | 140 | 167 | 9,50 | 10 W 30 |
| A.T.P.S. | n-décanol | 18 | 75,49 | 11,43 | 134 | 155 | 12,20 | 20 W 30 |
| A.T.P.S. | n-dodécanol + n-octanol | 20 | 74,50 | 11,31 | 134 | 155 | 8,10 | 20 W 30 |

Tableau 19

Volatilité de compositions lubrifiantes
à base de diesters hydrogénés

| Anhydride | Alcool | Réf | Viscosité (cSt) | | Indice de viscosité | | Perte par évaporation % | Catégorie SAE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 37,8°C | 98,9°C | VI | $VI_E$ | | |
| A.D.D.S. | Alfol 610 | 14 H | 57,10 | 9,56 | 139 | 163 | 8,30 | 10 W 30 |
| A.T.P.S. | n-décanol | 18 H | 73,30 | 11,17 | 135 | 155 | 9,70 | 20 W 30 |
| A.T.P.S. | n-dodécanol + n-octanol | 20 H | 71,72 | 10,90 | 134 | 153 | 7,20 | 20 W 30 |

Après avoir comparé tous ces résultats, on peut donc conclure que les triesters que nous avons étudiés ont des propriétés lubrifiantes plus intéressantes que les diesters (indice de viscosité plus élevé, point d'écoulement plus bas). Ces propriétés sont améliorées si on utilise un mélange d'alcools, mais elles sont sensiblement moins bonnes si on utilise un alcool ramifié.

.../

De même, les propriétés des diesters obtenus à partir d
anhydride alcényl-succinique dont l'oléfine est linéaire sont supérieu
celles des diesters dont l'oléfine est ramifiée.

L'hydrogénation de ces différents esters améliore certa
propriétés : indice de viscosité, stabilité thermique et à l'oxydation
volatilité, mais relève d'une façon considérable le point d'écoulement

Certains de ces esters se plaçant dans les catégories S
5 W 20 et 10 W 20 peuvent être utilisés comme bases pour fluides hydra
ou comme lubrifiants de réacteurs d'avions subsoniques quand leur poin
coulement le permet. Ces esters légers et les esters plus lourds peuve
entrer dans la composition d'huiles lubrifiantes pour moteurs d'automo
(huiles "semi-synthétiques").

# CHAPITRE IV

## Résultats et discussion d'autres esters synthétisés

### I - Polyesters

Les polyesters que nous avons obtenus ne peuvent pas êtr utilisés directement comme lubrifiants en raison de leurs caractéristiq viscosimétriques, aussi avons-nous envisagé d'utiliser ces produits com additifs d'indice de viscosité :

Les additifs d'indice de viscosité peuvent agir préféren lement comme :

- épaississant, en augmentant la viscosité de l'huile,
- ou améliorant de l'indice de viscosité, en produisant un épaissi limité.

Pour différencier les deux effets possibles, il faut car riser l'augmentation de la viscosité produite aux différentes températu

Puisque l'indice de viscosité de Dean et Davis se calcul partir de la viscosité à 37,8°C et de celle à 98,9°C, l'augmentation de cosité résultant de l'additif est évaluée pour ces mêmes températures. mentation de la viscosité à une température donnée se caractérise par l cosité spécifique $U_{SP}$ à l'aide de la formule :

$$e = U_{SP} = \frac{U - U_o}{U_o}$$

où $U$ : Viscosité absolue cinématique de l'huile avec l'additif de viscosité

$U_o$ : Viscosité absolue cinématique de l'huile de b à la même température.

Le rapport Q des viscosités spécifiques à 98,9°C et à
traduit l'effet épaississant produit par l'additif pour toute la gamm
température considérée, soit :

$$Q = \frac{e_{98,9°C}}{e_{37,8°C}}$$

Suivant la valeur de Q, trois cas types sont à di

Q > 1 L'additif améliore surtout l'indice de vi
car l'effet épaississant à 98,9°C est sup
à celui de 37,8°C.

Q = 1 C'est le cas d'un additif idéal produisan
même effet épaississant aux deux températ

Q < 1 L'additif agit surtout comme épaississant
l'effet à 37,8°C est supérieur à celui pr
98,9°C.

Ces deux effets ne dépendent pas seulement du type d'a
utilisé, de sa masse moléculaire et de sa concentration dans l'huile,
aussi de la nature de l'huile de base.

Nous avons étudié, avec les deux polyesters synthétisé
quement l'effet de la concentration sur une même huile de base, qui e
adipate de diisodécyle.

Nous avons porté les résultats sur le tableau 20 pour
polyesters 28 (A.D.D.S. + éthylène glycol) et 29 ( A.T.P.S. + éthylèn

Tableau 20

Influence de différents pourcentages des polyesters sur une même huile de base

| | Réf | Viscosité (cSt) | | Augmentation de la viscosité due à l'additif | | Viscosité spécifique | | Effet épaississant Q | I v |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 37,8°C | 98,9°C | 37,8°C | 98,9°C | 37,8°C | 98,9°C | | |
| Huile de base Adipate de diisodécyle | | 14,5 | 3,52 | - | - | - | - | - | 1 |
| 6 % polyester | 28 | 17,68 | 4,09 | 3,18 | 0,57 | 0,22 | 0,16 | 0,76 | 1 |
| 20 % " | 28 | 26,48 | 5,36 | 11,98 | 1,84 | 0,82 | 0,52 | 0,63 | 1 |
| 6 % " | 29 | 18,09 | 4,16 | 3,59 | 0,64 | 0,24 | 0,18 | 0,75 | 1 |
| 12 % " | 29 | 21,57 | 4,49 | 7,07 | 0,97 | 0,48 | 0,27 | 0,56 | 1 |
| 20 % " | 29 | 30,78 | 5,44 | 16,28 | 1,92 | 1,12 | 0,54 | 0,48 | 1 |

Nous constatons les faits suivants :

- Quelle que soit la concentration de ces deux polyesters dans l'huil étudiée, le pouvoir épaississant Q est inférieur à 1, donc on a aff des additifs épaississants dans cette huile.

- Le polyester 28 produit, aux concentrations de 6 et 20 %, en plus d effet épaississant, une augmentation de l'indice de viscosité ; cet mentation étant maximum à la concentration de 6 % - $\Delta VI = 12$.

- Tandis que le polyester 29, qui a aussi un pouvoir épaississant dan produit une augmentation de l'indice de viscosité à la concentratio et une diminution de cet indice aux deux autres concentrations : 12

Ces polyesters ne peuvent donc pas servir comme additifs de VI dans de base mais peuvent surtout être utilisés comme épaississants.

## II - Lactone-esters

Nous avons synthétisé quelques lactone-esters afin de si elles ont des bonnes propriétés lubrifiantes.

Les valeurs données sur le tableau 21 pour les viscosi indices de viscosité et points d'écoulement de ces lactone-esters obt partir de l'A.T.P.S., montrent que ces produits ont des viscosités él 37,8°C et des indices de viscosité très bas, avec toutefois des point coulement assez bons. Ces produits ne sont donc pas utilisables comme fiants.

Tableau 21

Viscosité et indice de viscosité des lactone-esters

| A.T.P.S. / Alcool | Réf | Viscosité (cSt) | | Indice de viscosité | | Po d'éco |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 37,8°C | 98,9°C | VI | $VI_E$ | |
| n-octanol | 30 | 40,50 | 5,33 | 55 | - | - |
| n-dodécanol | 31 | 61,75 | 7,52 | 90 | 90 | - |

Par contre, nous les avons testés avec succès comme ad anti-corrosion par la méthode A.S.T.M. D 665 (52) pour les huiles et carburants.

# C O N C L U S I O N

Le but de ce travail était de synthétiser un certain nou
d'esters, polyesters et lactone-esters à partir d'anhydrides alcényl-su
niques variés et d'en étudier les caractéristiques.

La famille d'esters la plus intéressante est celle obte
partir du produit de condensation de l'undécylénate de méthyle sur l'an
maléique (A.C.D.S.). Toutefois, en raison du prix de revient actuel de
décylénate de méthyle, ces esters ne sont pas encore compétitifs sous
économique.

L'anhydride tétrapropényl succinique (A.T.P.S.) donne de
esters dont les caractéristiques viscosimétriques sont peu intéressante
Le meilleur compromis performance-prix de revient correspond aux esters
anhydrides alcényl et alcoyl succiniques obtenus à partir d'oléfines α
res.

Nous avons montré également que ces anhydrides étaient
matière de base intéressante pour la synthèse d'additifs divers, additi
épaississants - additifs anti-corrosion, confirmant aussi l'importance
cette classe de produits dans la formulation des lubrifiants.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## I - Synthèse des anhydrides

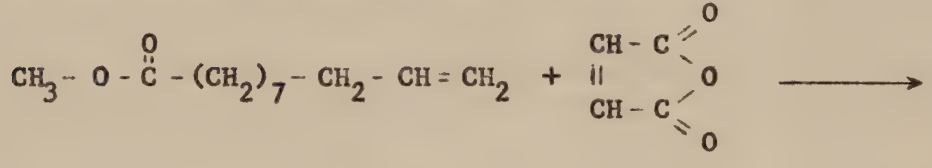
### I-1 Synthèse des différents anhydrides alcényl-succiniques

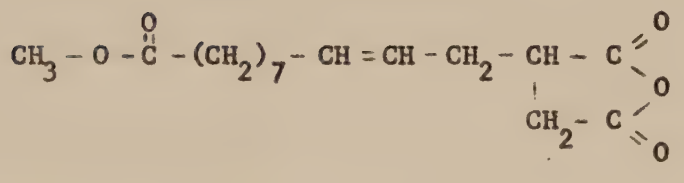
Les anhydrides alcényl-succiniques, dans cette étude, on
synthétisés au laboratoire.

#### A - Condensation de l'anhydride maléique avec l'undécylénate de méthyl

L'undécylénate de méthyle se présente sous forme d'un liquide jaun
ayant un point d'ébullition $T_E$ de 124°C sous 10 mm Hg.

La réaction de condensation est la suivante :





A.C.D.S.

Mode opératoire

On a effectué cette réaction dans un autoclave à agitat
terne en chauffant à 200°C 98 g (1 mole) d'anhydride maléique avec un
d'undécylénate de méthyle (594 g, soit 3 moles) en présence de 0,05 %
oxydant (300 mg de phénothiazine) sous une pression de $CO_2$ de 25 kg pe
6 heures en agitant à 1500 tr/mn.

L'oléfine et l'anhydride n'ayant pas réagi sont éliminé
distillation et le résidu est fractionné sous vide. $T_E$ 210-230°C/0,3 m
le rendement est de 85 %.

(1) Produit commercial (Aquitaine Organico)

Analyse $C_{16}H_{24}O_5$ M = 296 $M_{exp}$ = 310

Calc. % C 64,84 H 8,16

Tr. % 65,08 8,32

Spectre infrarouge A.C.D.S. (fig. 16)

Vibration de valence $\nu_{(C=O)}$

anhydride cyclique 1870-1790 $cm^{-1}$

ester 1740 $cm^{-1}$

Vibration de valence $\nu_{(C-O-C)}$ 1240 $cm^{-1}$

Vibration de déformation $\delta_{(C-H)}$

-CH=CH- trans 970 $cm^{-1}$

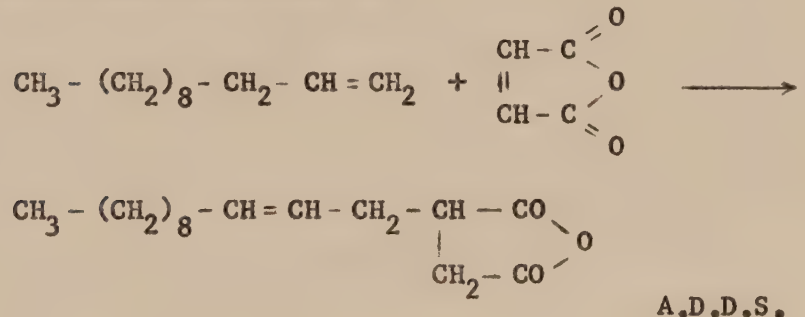
Spectre R.M.N. (fig. 17)

-CH=CH- $\Delta\delta$ = 5,6 ppm J = 16 C.P.S.

En utilisant le même mode opératoire et en respectant mêmes proportions moléculaires, nous avons préparé deux autres anhydr alcényl-succiniques.

B - Condensation de l'anhydride maléique avec le dodécène-1 (2)

Le schéma réactionnel est :



A.D.D.S.

(2) Produit commercial (Gulf Oil Corporation)

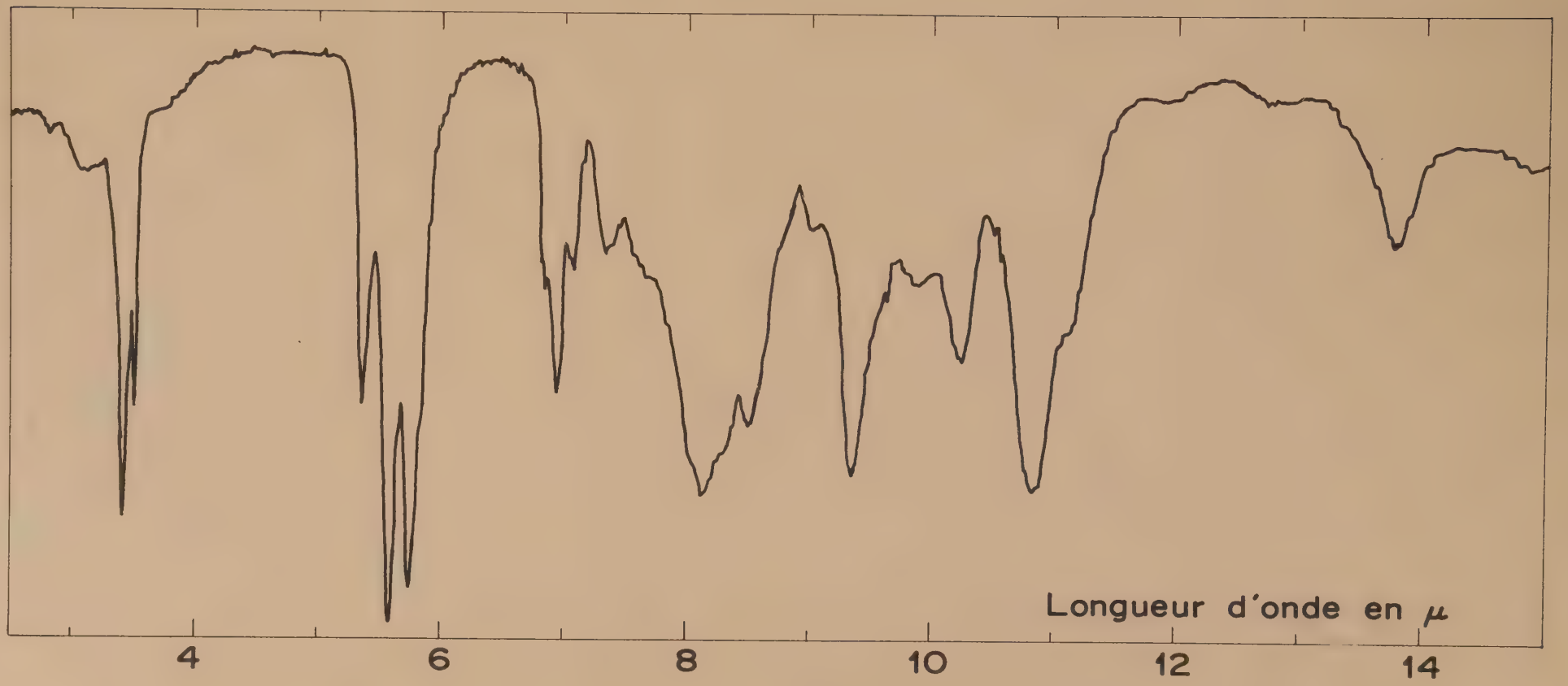
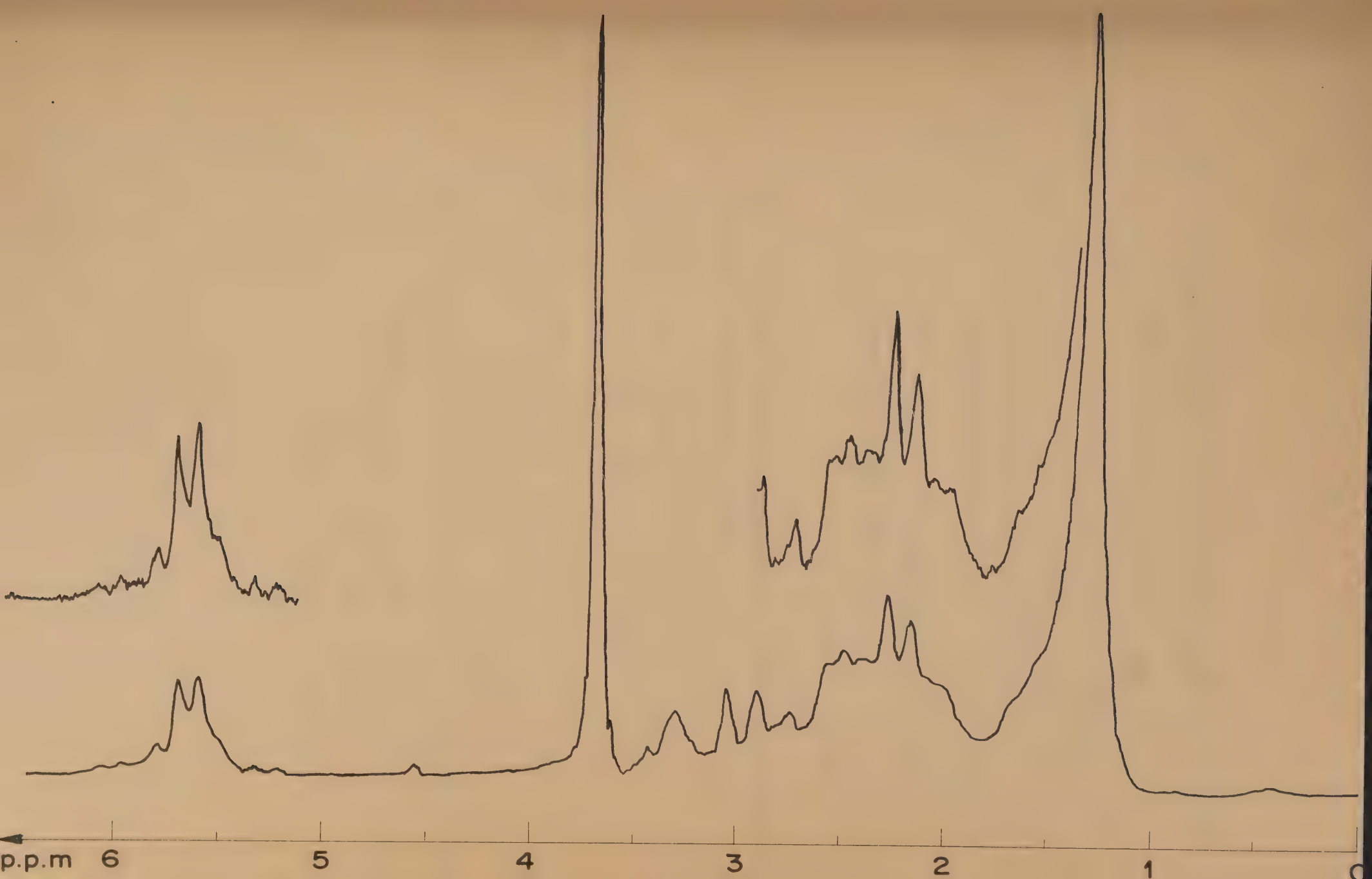



Fig.16_Spectre infrarouge de l'anhydride carbométhoxy 11 décène 2 yl 1 succinique.


p.p.m 6
5
4
3
2
1

Après cette réaction, le produit brut a été distillé à $T_E$ = 155-160°C/0,3 mm Hg ; le rendement est de 87 %.

Analyse $C_{16}H_{26}O_3$ M = 266 $M_{Tr}$ = 270

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Calc. % | C | 72,14 | H | 9,84 |
| Tr. % | | 73,30 | | 9,38 |

Spectre infrarouge A.D.D.S. (fig. 18)

Vibration de valence $\nu_{(C=O)}$ 1870-1790 $cm^{-1}$

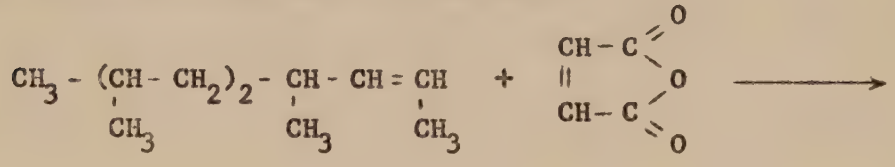
Vibration de valence $\nu_{(C-O-C)}$ 1240 $cm^{-1}$

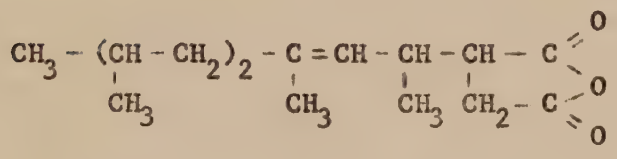
Vibration de déformation $\delta_{(C-H)}$

-CH=CH- trans 970 $cm^{-1}$

C - Condensation de l'anhydride maléique avec le tétramère de propylèn

Le schéma réactionnel est, de même :





A.T.P.S.

Le produit brut de cette réaction a été distillé à $T_E$ = 140-150°C/ Hg. Le rendement est de 76 %.

Analyse $C_{16}H_{26}O_3$ $M_{Th}$ = 266 $M_{Tr}$ = 279

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Calc. % | C | 72,14 | H | 9,84 |
| Tr. % | | 71,85 | | 10,11 |

(3) Produit commercial (ESSO)

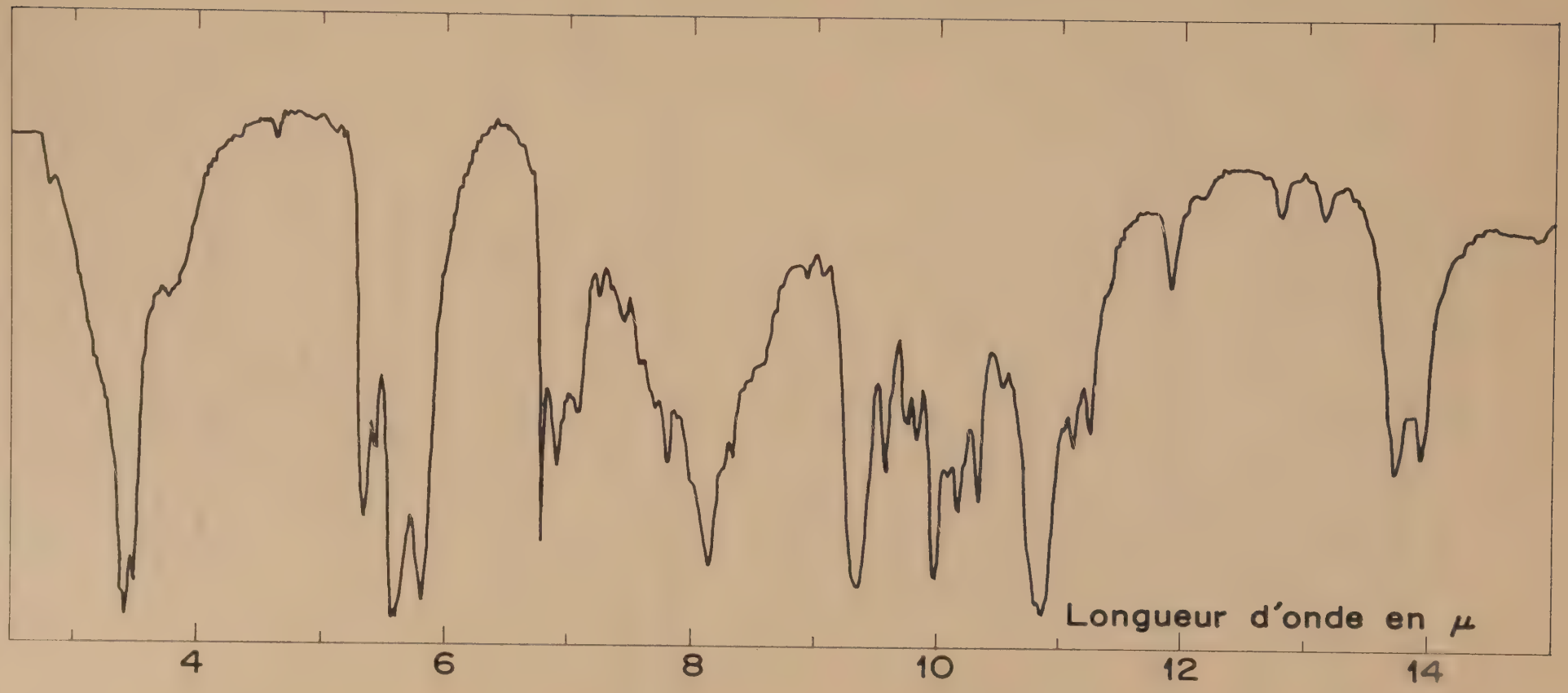



Fig. 18 _ Spectre infrarouge de l'anhydride dodécène 2 yl 1 succinique.

Spectre infrarouge A.T.P.S. (Fig. 19)

Vibration de valence $\nu_{(C=O)}$ 1870-1790 $cm^{-1}$

Vibration de valence $\nu_{(C-O-C)}$ 1220 $cm^{-1}$

Vibration de valence $\nu_{(C=C)}$ 1680-1620 $cm^{-1}$

Vibration de déformation $\delta_{(C-H)}$

$CR_1R_2 = CHR_3$ 1410-1420 $cm^{-1}$

D - Condensation de l'anhydride maléique sur des coupes d'oléfine $C_{14}$-$C_{18}$ $C_6$-$C_8$ et octène-2

Les résultats sont rassemblés sur le tableau suivant :

| Anhydride maléique / Oléfine | Anhydride | Masse moléculaire |
|---|---|---|
| $C_{14}$ - $C_{18}$ | A.14-18.S. | ~ 328 |
| $C_6$ - $C_8$ | A.6 - 8.S. | ~ 188 |
| Octène-2 | A.M.H.S. | 210 |

I-2 Essai de dimérisation des anhydrides alcényl-succiniques

Ce travail a été effectué sur l'A.D.D.S. et l'A.T.P.S. avec 1 % d'iode comme catalyseur de dimérisation sous azote à 220°C durant 45 minutes.

L'A.D.D.S. n'a pas été dimérisé, mais l'A.T.P.S. s'est modifié en donnant un produit de masse moléculaire 410.

Spectre infrarouge (fig. 20)

Vibration de valence $\nu_{(C=O)}$

Anhydride linéaire 1820-1780 $cm^{-1}$

Ester 1740 $cm^{-1}$

Acide 1720 $cm^{-1}$

Vibration de valence $\nu_{(C-O-C)}$

Anhydride linéaire 1170 $cm^{-1}$

.../

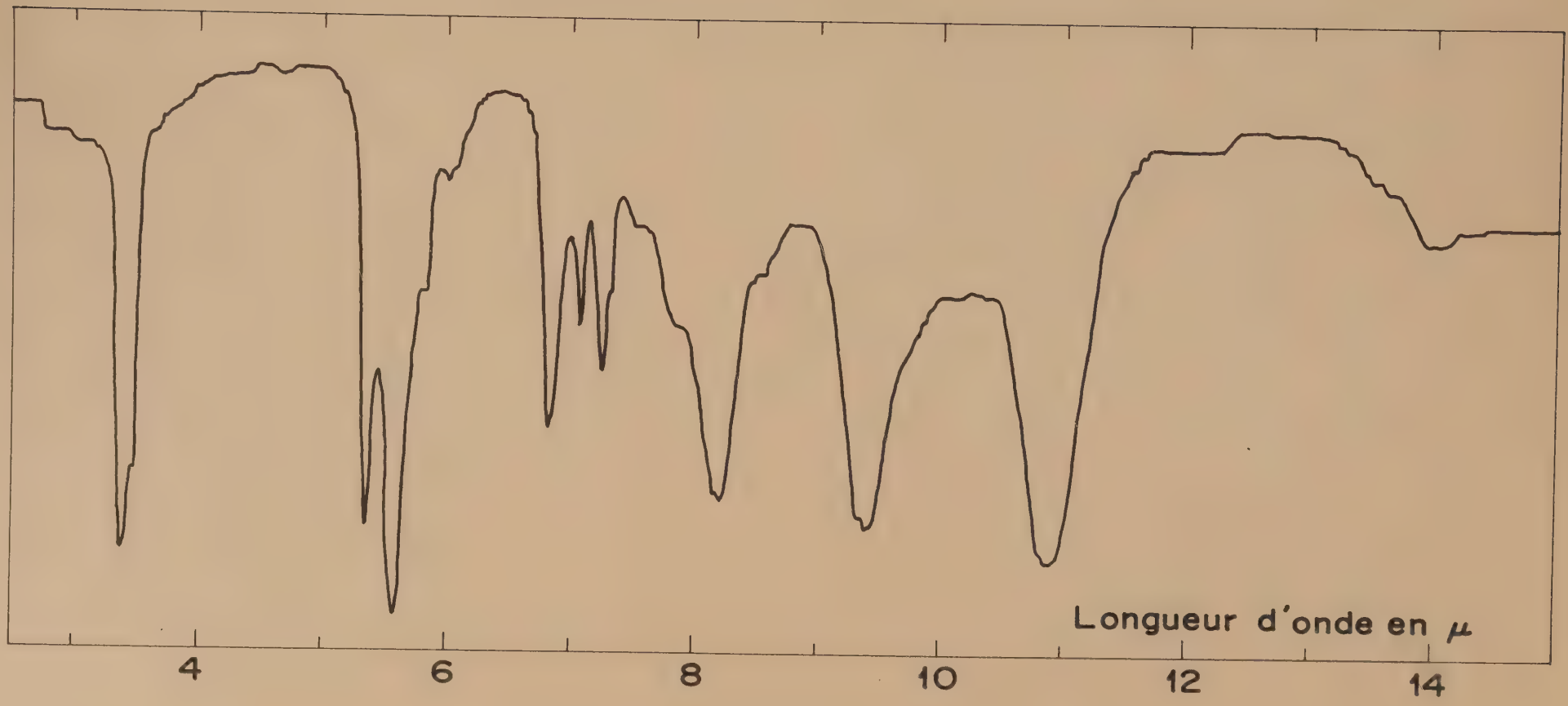



Fig. 19 _ Spectre infrarouge de l'anhydride tétrapropényl succinique.

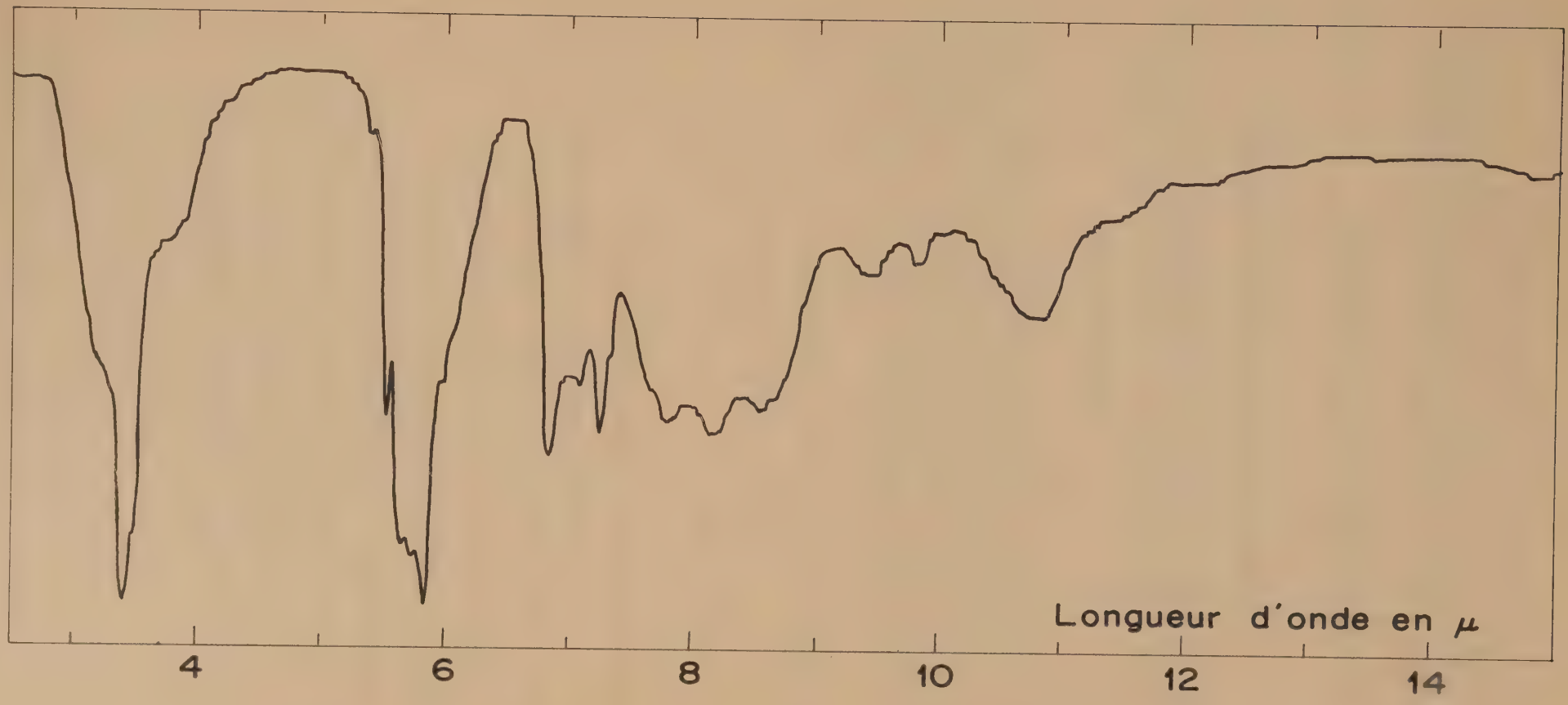



Fig. 20_ Spectre infrarouge du produit de réaction de l'anhydride tétrapropényl succinique en présence d'iode_

Il est difficile d'attribuer une structure au produit de la réaction de l'iode sur l'A.T.P.S., toutefois, compte-tenu du spectre I.R., on peut penser que l'on se trouve en présence d'un mélange complexe. Il y a vraisemblablement formation d'ester au niveau de la double liaison et formation d'anhydride linéaire entre les fonctions d'acides ainsi libérées.

Les structures sont instables et sont estérifiées par un alcool pour conduire aux esters de l'A.T.P.S.

## I-3 Homopolymérisation de l'anhydride maléique

On a effectué cette polymérisation en émulsion : Lorsqu'on réalise la polymérisation en émulsion, on utilise des solvants tels que le toluène qui ne réagissent ni avec l'anhydride, ni avec les catalyseurs.

### Mode opératoire

On porte une suspension de 60 g (0,612 mole) d'anhydride maléique dans 150 cm3 de toluène à 55°C, on agite et on ajoute 3 cm3 de pyridine comme catalyseur. La réaction est fortement exothermique, avec dégagement de $CO_2$. La solution devient jaune et se trouble rapidement. Au bout de 24 heures, le polymère, qui se sépare sous forme d'une poudre marron, est repris par le tétrahydrofuranne et reprécipité par le benzène ; on recueille 41 g de polymère. Le rendement de $CO_2$ dégagé étant de 16,3 % de mole/mole d'anhydride maléique.

Indice d'acide mesuré : 0,9 fonctions/100 g

Analyse $M_{Tr}$ = 689

Tr. % C 48,18 H 4,54 O 47,28 (par différence)

L'analyse du spectre infrarouge du polymère (fig. 21) montre :

1) Les bandes d'absorption suivantes :
   - vibration de valence $\nu_{OH}$ associé entre 2400 et 3500 $cm^{-1}$ (intense)
   - vibration de valence $\nu_{C=O}$ à 1790 et 1740 $cm^{-1}$ (intense)
   - vibration de valence $\nu_{C=O}$ à 1850 $cm^{-1}$ (faible)
   - vibration de valence $\nu_{C-O-}$ + déformation $\delta_{OH}$ à 1240 $cm^{-1}$ (intense)
2) La disparition des bandes de l'anhydride maléique :
   - vibration de valence $\nu_{C=C}$ à 1600 $cm^{-1}$
   - vibrations de déformation $\nu_{CH}$ à 895 - 870 et 840 $cm^{-1}$

.../

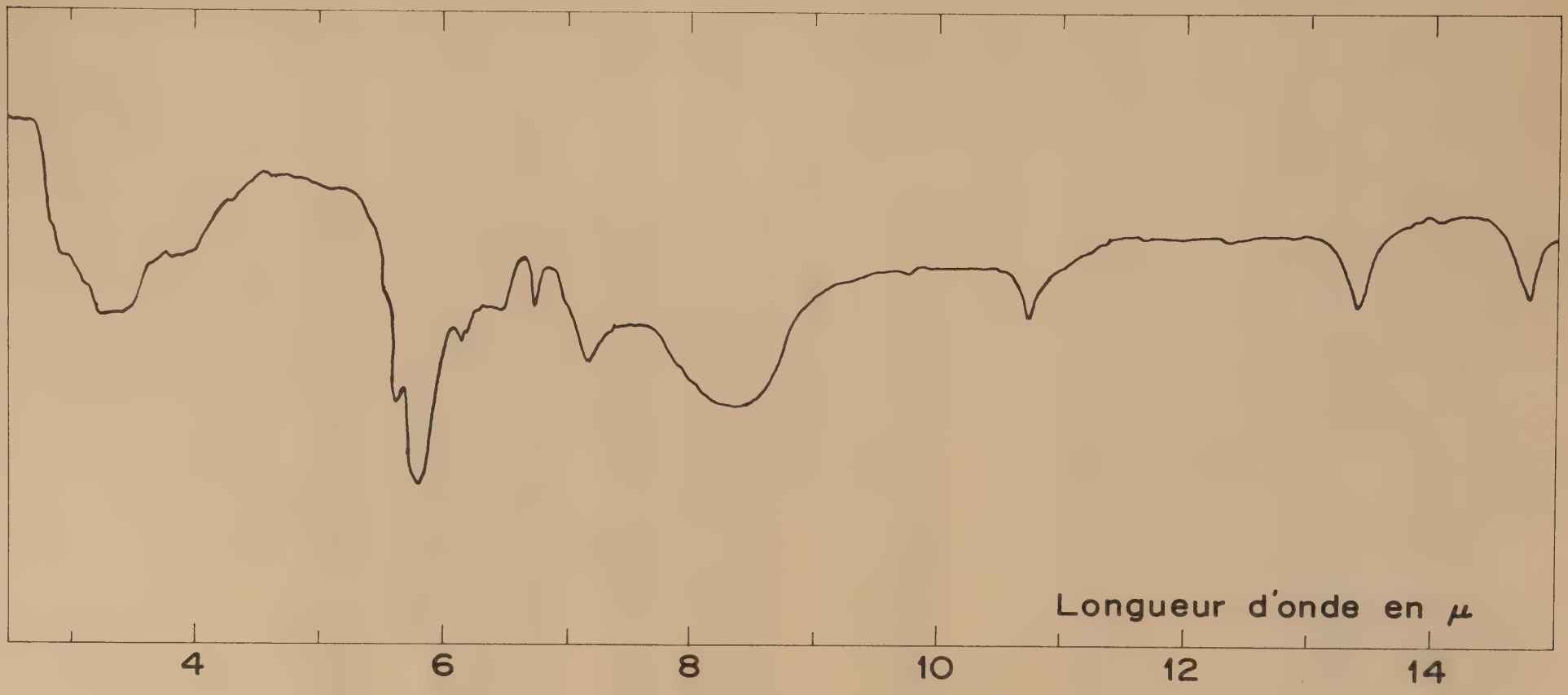
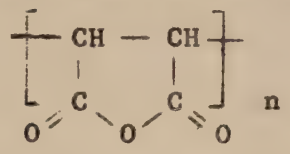



Fig. 21 _ Spectre infrarouge de l'homopolymère d'anhydride maléique_

Ces quelques éléments et le fait que la polymérisation s'accompagne d'un dégagement de $CO_2$ permettent de penser que le polymère n'est pas un poly-anhydride maléique mais un polymère de structure assez complexe dont la formule brute déterminée par l'analyse élémentaire serait proche de $-(C_4H_4O_3)-_n$ avec une incertitude sur l'hydrogène.

Les essais d'estérification du polymère par le n-hexanol à 120°C pendant 48 h n'ont donné aucun résultat. Par conséquent, s'il est possible d'affirmer que le polymère n'est pas un polymère de l'anhydride maléique de formule :



il ne nous est pas possible, à partir des éléments que nous possédons, de donner une formule pour le polymère que nous avons obtenu.

## II - Synthèse des esters

Après avoir réalisé les synthèses des anhydrides, on a effectué les réactions d'estérification de ces anhydrides avec des alcools ou mélanges d'alcools.

### II-1 Synthèse des esters d'A.C.D.S.

On fait réagir 296 g (1 mole) d'A.C.D.S. avec un excès d'alcool (3 fois la quantité théorique '9 moles') dans un solvant tel que le toluène en présence de 17,76 g (6 %) d'acide para-toluène sulfonique.

On utilise un appareil de Dean et Stark qui permet, par entraînement azéotropique avec le solvant aromatique, d'éliminer l'eau qui empêche la réaction d'estérification d'être complète.

A la fin de la réaction, on évapore les solvants dans un évaporateur rotatif. Pour éliminer le catalyseur, on ajoute de l'éther, on lave le mélange dans une ampoule à décanter avec une solution de bicarbonate de soude 10 % dans de l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre ; on récupère la phase organique et on obtient l'ester après avoir évaporé l'éther et distillé sous vide l'alcool n'ayant pas réagi.

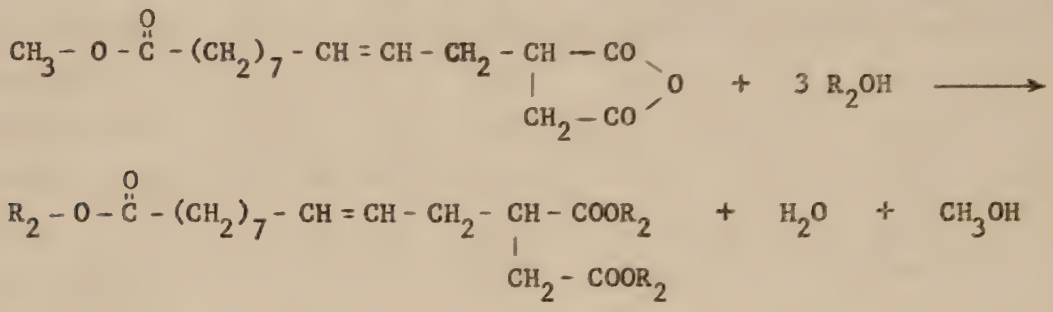
Sur le tableau 23, nous avons porté les conditions opératoires (température et temps de réaction) ainsi que les quantités d'eau recueillies au cours de l'estérification dans le Dean et Stark.

.../

Tableau 23

| Alcool | Réf | Température °C | Temps heures | Poids d'eau recueilli (g) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Théorique | Mesuré |
| Méthanol | 1 | 110 | 6 | - | - |
| n-propanol | 2 | 110 | 6 | - | - |
| n-butanol | 3 | 110 | 12 | 3,04 | 5,38 |
| n-hexanol | 4 | 110 | 12 | 6,08 | 15 |
| 2-éthyl-hexanol | 5 | 130 | 10 | 3,04 | 5,17 |
| n-octanol | 6 | 130 | 15 | 3,04 | 8 |
| n-décanol | 7 | 130 | 10 | 4,8 | 11,20 |
| n-dodécanol | 8 | 130 | 15 | 3,04 | 9,48 |
| Alfol 610 | 9 | 120 | 6 | 6,08 | 11 |

Nous avons remarqué que la quantité de liquide recueilli réellement est supérieure à la quantité d'eau calculée. Ceci s'explique par l'existence de la réaction de transestérification de la fonction ester de l'undécylénate ($O-CH_3$) avec formation de méthanol.



II-2 Synthèse des esters d'A.D.D.S.

En suivant le mode opératoire précédent, on fait réagir : 266 g (1 mole) de l'A.D.D.S. avec un excès d'alcool (4 moles) en présence d'acide paratoluène sulfonique sous un courant d'azote. Les conditions opératoires ont été résumées dans le tableau 24.

.../

Tableau 24

| Alcool | Réf | Température °C | Temps heures | Poids d'eau recueilli | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Théorique | Mesuré |
| Isopropanol | 10 | 110 | 10 | 2,16 | 0,5 |
| n-octanol | 11 | 130 | 10 | 3,38 | 3,40 |
| n-décanol | 12 | 150 | 6 | 9 | 8 |
| n-dodécanol | 13 | 160 | 5 | 4,25 | 4,2 |
| Alfol 610 | 14 | 160 | 5 | 18 | 18 |

II-3 Synthèse des esters d'A.T.P.S.

En utilisant la même technique et en respectant les mêmes proportions molaires, nous avons préparé les diesters de l'A.T.P.S. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 25.

Tableau 25

| Alcool | Réf | Température °C | Temps heures | Poids d'eau recueilli | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Théorique | Mesuré |
| Isopropanol | 15 | 110 | 11 | 13,52 | 1,0 |
| 2-éthyl-hexanol | 16 | 110 | 10 | 3,38 | 3,20 |
| n-octanol | 17 | 130 | 7 | 3,38 | 3 |
| n-décanol | 18 | 130 | 9 | 6,76 | 6,50 |
| n-tétradécanol | 19 | 160 | 10 | 4,4 | 4,1 |
| n-dodécanol + n-octanol | 20 | - | - | - | - |
| Alfol 610 | 21 | 130 | 7 | 3,38 | 3,20 |

Dans le cas de l'isopropanol, la quantité d'eau mesurée est très faible par rapport à la quantité théorique, Ceci est dû à la solubilité de cet alcool dans l'eau et le solvant ; dans ces conditions, la phase aqueus ne se sépare pas de la phase organique.

.../

II-4 Synthèse des autres esters alcényl-succiniques (A.14-18.S., A.6-8.S., et A.M.H.S.

Nous avons effectué l'estérification de ces anhydrides avec différents alcools suivant la méthode précédente. Le tableau 26 donne les conditions opératoires pour la synthèse de ces esters.

Tableau 26

| Anhydride | Alcool | Réf | Température °C | Temps heures | Poids d'eau recueilli (en g) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Théorique | Mesuré |
| A.14-18.S. | n-octanol | 22 | 180 | 3 | 3,56 | 3,20 |
| A.14-18.S. | Alfol 610 | 23 | 160 | 4 | 2,74 | 2,70 |
| A.14-18.S. | Alfol 810 | 24 | 145 | 2 | 5,48 | 3,2 |
| A.14-18.S. | Alfol 610 + 1012 | 25 | 145 | 8 | 4,35 | 1,2 |
| A.6 - 8.S. | n-octanol | 26 | 140 | 3 | 4,70 | 3 |
| A.M.H.S. | n-octanol | 27 | 150 | 4 | 4,20 | 3 |

- Synthèse d'ester mixte de l'A.T.P.S. avec le n-dodécanol et le n-octanol (ester 20)

On a effectué cette réaction en deux étapes :

. Dans la première étape, on fait réagir 100 g (0,375 mole) d'A.T.P.S. avec 69,9 g (0,375 mole) de dodécanol en présence de 500 cc de toluène dans un ballon avec un réfrigérant à 130°C sous courant d'azote pendant 2 heures ; on obtient un semi-ester.

. Dans la seconde étape, on mélange ce produit avec 49,9 g (0,375 mole) d'octanol en présence de 6 g (6 %) d'acide paratoluène sulfonique.

Le mélange réactionnel est chauffé à 130°C pendant 5 heures, l'eau étant éliminée au fur et à mesure de sa formation. On retire ainsi 6,20 g d'eau soit 91,7 % de la quantité théorique. Après évaporation du toluène, le produit est repris par l'éther et lavé avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 10 %, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après évaporation de l'éther sous pression réduite, on obtient 196 g (92 %) de produit brut.

On purifie 186 g de produit par passage sur une colonne d'alumine. On obtient ainsi 152,5 g de l'ester pur et peu coloré, soit un rendement global de 72 %.

.../

La chromatographie de ce produit montre la présence de trois pics : On doit donc avoir un mélange des trois esters dans les proportions suivantes :

- Diester octylique 7,4 %
- Diester mixte laurique et octylique 30,7 %
- Diester laurique 59,1 %

et en plus, il reste 2,8 % de l'anhydride de départ (A.T.P.S.)

Nous avons porté sur les tableaux 27 à 30 les résultats des analyses élémentaires de ces esters (triester et diester) après avoir purifi les esters bruts par les techniques suivantes :

- Par distillation moléculaire pour l'ester 3 à $T_E$ = 150°C/$10^{-3}$ mm Hg, avec un rendement de 80 % et pour l'ester 5 à $T_E$ = 250°C/$10^{-3}$ mm Hg, avec un rendement de 83 %.
- Traitement sur 10 % de terre activée (Actisil) avec un rendement de 75 %.
- Traitement par passage sur colonne d'alumine de tous ces esters ; on obtient ainsi des esters très peu colorés, avec un rendement de 80 %.

Tableau 27

Masse moléculaire et analyse élémentaire des triesters A.C.D.S.

| Alcool | Réf | Masse moléculaire | | % Carbone | | % hydrogène | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Théorique | Réelle | Théorique | Réel | Théorique | Réel |
| Méthanol | 1 | 342 | 334 | 63,13 | 64,37 | 8,83 | 9,03 |
| n-propanol | 2 | 426 | 400 | 67,57 | 67,52 | 9,93 | 9,40 |
| n-butanol | 3 | 468 | 449 | 69,19 | 68,84 | 10,32 | 10,17 |
| n-hexanol | 4 | 552 | 532 | 71,69 | 71,59 | 10,94 | 10,88 |
| 2-éthyl-hexanol | 5 | 636 | 589 | 73,53 | 73,36 | 11,39 | 12,36 |
| n-octanol | 6 | 636 | 592 | 73,53 | 72,74 | 11,39 | 11,39 |
| n-décanol | 7 | 720 | 669 | 74,95 | 74,90 | 11,74 | 11,56 |
| n-dodécanol | 8 | 804 | 784 | 76,06 | 77,07 | 12,06 | 12,23 |
| Alfol 610 | 9 | ~ 657 | 630 | - | - | - | - |

.../

Tableau 28

Masse moléculaire et analyse élémentaire des diesters A.D.D.S.

| Alcool | Réf | Masse moléculaire | | % Carbone | | % Hydrogène | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Théorique | Réelle | Théorique | Réel | Théorique | Réel |
| Isopropanol | 10 | 368 | 356 | 71,69 | 71,64 | 10,94 | 11,10 |
| n-octanol | 11 | 508 | 472 | 75,53 | 74,90 | 11,89 | 11,62 |
| n-décanol | 12 | 564 | 560 | 76,54 | 76,50 | 12,13 | 12,26 |
| n-dodécanol | 13 | 620 | 590 | 77,36 | 77,15 | 12,34 | 12,17 |
| Alfol 610 | 14 | ~ 524 | 483 | - | - | - | - |

Tableau 29

Masse moléculaire et analyse élémentaire des diesters A.T.P.S.

| Alcool | Réf | Masse moléculaire | | % Carbone | | % Hydrogène | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Théorique | Réelle | Théorique | Réel | Théorique | Réel |
| Isopropanol | 15 | 368 | 343 | 71,69 | 71,61 | 10,94 | 10,99 |
| 2-éthyl-hexanol | 16 | 508 | 484 | 75,53 | 75,32 | 11,89 | 11,60 |
| n-octanol | 17 | 508 | 505 | 75,53 | 75,59 | 11,89 | 11,58 |
| n-décanol | 18 | 564 | 544 | 76,54 | 76,41 | 12,13 | 12,40 |
| n-tétradécanol | 19 | 676 | 610 | 78,04 | 77,65 | 12,50 | 12,13 |
| n-dodécanol + n-octanol | 20 | ~ 585 | 535 | - | - | - | - |
| Alfol 610 | 21 | ~ 524 | 490 | - | - | - | - |

.../

Tableau 30

Masse moléculaire des divers esters alcényl-succiniques

| Anhydride | Alcool | Réf | Masse moléculaire | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Théorique | Réelle |
| A.14-18.S. | n-octanol | 22 | ~ 570 | 555 |
| A.14-18.S. | Alfol 610 | 23 | ~ 584 | 525 |
| A.14-18.S. | Alfol 810 | 24 | ~ 600 | 567 |
| A.14-18.S. | Alfol 610 + 1012 | 25 | - | 562 |
| A.6 - 8.S. | n-octanol | 26 | ~ 430 | 425 |
| A.M.H.S. | n-octanol | 27 | 452 | 430 |

II-5 Synthèse des esters hydrogénés

L'hydrogénation est faite dans un autoclave dans lequel on introduit 40 g d'ester alcényl-succinique en solution dans 200 cc de cyclohexane et on ajoute du nickel de Raney. On travaille sous une pression de 10 kg d'hydrogène à 80°C durant 1 heure.

Le catalyseur est éliminé par filtration et le cyclohexane est évaporé sous pression réduite.

Nous avons porté sur le tableau 31 les masses moléculaires de ces esters hydrogénés.

Tableau 31

| Anhydride | Alcool | Réf | Masse moléculaire | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Théorique | Réelle |
| A.C.D.S. | n-décanol | 7 H | 722 | 700 |
| A.C.D.S. | n-dodécanol | 8 H | 806 | 790 |
| A.D.D.S. | n-octanol | 11 H | 510 | 480 |
| A.D.D.S. | Alfol 610 | 14 H | ~ 524 | 490 |
| A.T.P.S. | n-décanol | 18 H | 566 | 550 |
| A.T.P.S. | n-dodécanol + n-octanol | 20 H | ~ 587 | 560 |
| A.14-18.S. | n-octanol | 22 H | ~ 572 | 556 |
| A.14-18.S. | Alfol 610 | 23 H | ~ 586 | 570 |
| A.14-18.S. | Alfol 810 | 24 H | ~ 602 | 573 |

.../

II-6 Synthèse des polyesters

Nous avons effectué cette réaction en faisant réagir 266 g (1 mole) d'anhydride avec 62 g (1 mole) d'éthylène-glycol en présence de 15,96 g (6 %) d'acide paratoluène-sulfonique dans 800 cc de toluène sous un courant d'azote.

Le tableau 32 donne les conditions de polyestérification pour les anhydrides A.D.D.S. et A.T.P.S. avec l'éthylène-glycol.

Tableau 32

| Anhydride | Réf | Température (°C) | Temps (heure) | Quantité d'eau recueillie (g) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Théorique | Mesurée |
| A.D.D.S. | 28 | 120 | 8 | 6,76 | 10 |
| A.T.P.S. | 29 | 120 | 10 | 13,52 | 16 |

A la fin de la réaction, on enlève le catalyseur en lavant avec une solution de bicarbonate de soude à 10 %, puis avec de l'eau. Cette eau sert aussi à éliminer l'éthylène glycol qui n'a pas réagi. Après séparation de la phase organique, on évapore le solvant et on obtient le polyester.

Le tableau 33 donne les masses moléculaires, le dosage des fonctions alcool et le rendement de ces polyesters.

Tableau 33

| Anhydride | Réf | Masse moléculaire réelle | $I_{OH}$ fonction/100 g | Rendement |
|---|---|---|---|---|
| A.D.D.S. | 28 | 1143 | 0,08 | 89 % |
| A.T.P.S. | 29 | 825 | 0,04 | 83 % |

.../

## II-7 Synthèse des lactone-esters

### II-7.1 Synthèse de la lactone-ester (ester 30)

On a effectué cette synthèse en deux étapes :

1ère étape : Formation de lactone-acide

On fait réagir 100 g (0,375 mole) d'A.T.P.S. avec 6,75 g (0,375 mole) d'eau en présence de 4 cc d'acide sulfurique à 50 % dans un ballon, à ~ 120-130°C pendant 6 heures sous courant d'azote.

Après lavage du produit, on obtient 96 g de lactone-acide, soit un rendement de 89 %.

Analyse $C_{16}H_{28}O_4$ $M_{Th} = 284$ $M_{Exp} = 487$

2ème étape : Formation de lactone-ester

On fait réagir 50 g (0,176 mole) de ce produit (lactone-acide) avec 22,88 g (0,176 mole) d'octanol dans 200 cc de toluène en présence de 3 g (6 %) d'acide para-toluène-sulfonique à 130°C sous courant d'azote pendant 4 heures. On retire ainsi 3 g d'eau, soit 94 % de la quantité théorique. Après évaporation du toluène, le produit est repris par l'éther et lavé par une solution à 5 % de soude, puis à l'eau. Après évaporation de l'éther sous pression réduite, on obtient 56,55 g (81 %) de lactone-ester.

Analyse $C_{24}H_{44}O_4$ $M_{Th} = 396$ $M_{Exp} = 406$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Calc. % | C | 72,68 | H | 11,18 |
| Tr. % | | 73,05 | | 11,30 |

Spectre infrarouge (fig. 22)

Vibration de valence $\nu_{(C=O)}$

| | |
|---|---|
| ester | 1740 $cm^{-1}$ |
| $\gamma$ lactone | 1780 $cm^{-1}$ |

### II-7.2 Synthèse de la lactone-ester (ester 31)

On a effectué cette synthèse en une seule étape en faisant réagir 75 g (0,282 mole) d'A.T.P.S. avec 52,45 g (0,282 mole) de n-dodécanol à 110°C pendant 1 heure. On ajoute ensuite 2 cc d'acide sulfurique concentré et on maintient le chauffage à 120°C pendant 17 heures.

.../

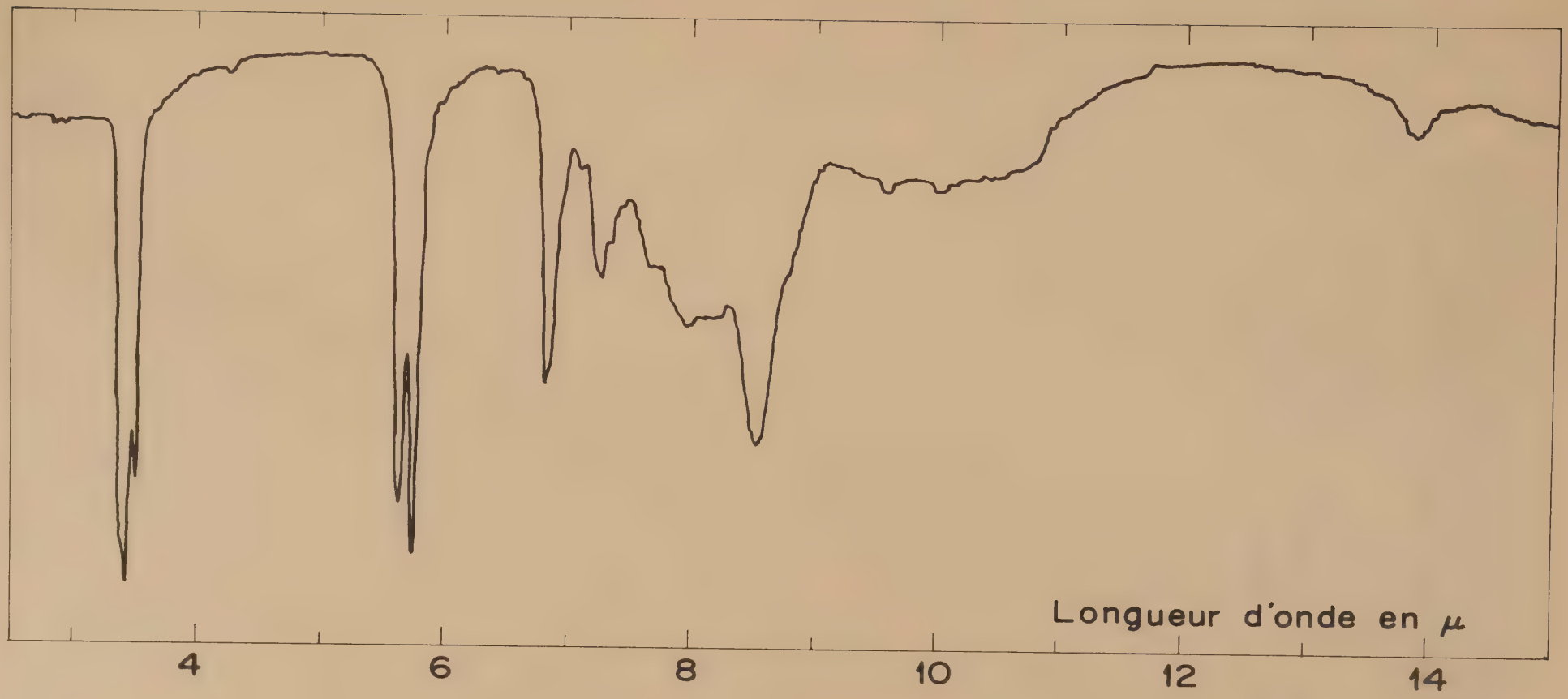



Fig. 22 _ Spectre infrarouge de la lactone-ester n° 30_

On dilue le produit de réaction dans 100 cc d'éther, la solution éthérée est lavée avec 100 cc d'une solution à 5 % de soude puis avec de l'eau jusqu'à neutralité. Après évaporation de l'éther sous pression réduite, on recueille 76,3 g (64 %) de lactone-ester.

Analyse $C_{28}H_{52}O_4$ M = 452 $M_{exp}$ = 480

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Calc. % | C | 74,28 | H | 11,58 |
| Tr. % | | 76,84 | | 11,65 |

.../

# ANNEXE
## à la partie expérimentale

### Analyse des produits

- Les masses moléculaires ont été déterminées avec un tonomètre "MECHROLAB modèle 301 A" à 37°C à partir d'une solution benzénique.

- Les chromatographies en phase vapeur sont effectuées avec un appareil "F et M SCIENTIFICS" équipé d'une colonne de chromosorb imprégnée de 20 % de silicone SE 30 ; le gaz porteur est l'hélium.

  Les conditions de température utilisées pour les triesters et diesters sont :

  injecteur : 320°C

  colonne : 300°C

  détecteur : 320°C

- Les spectres I.R. sont réalisés au moyen d'un appareil "PERKIN-ELMER modèle 257"

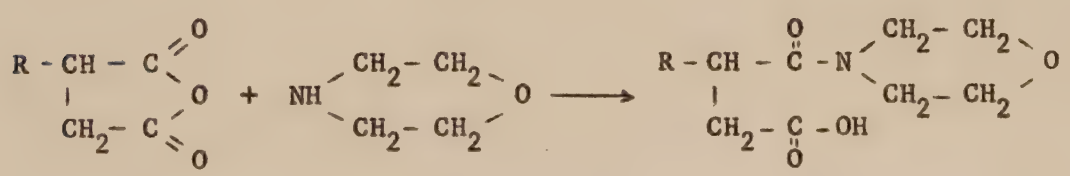
- Les spectres R.M.N. ont été enregistrés au moyen d'un appareil "VARIAN A60" avec le tétrachlorure de carbone comme solvant et le tétraméthyl silane comme référence interne.

- L'indice d'acide est défini comme le nombre de mg de potasse nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans 1 gramme d'échantillon.

- L'indice d'anhydride est défini comme étant le nombre de fonctions anhydrides pour 100 g de produit.

  Pour déterminer l'indice d'anhydride, on a mis au point une méthode d'analyse avec la morpholine (55).

  La morpholine réagit avec les anhydrides suivant la réaction :



.../

Si une quantité mesurée de morpholine en excès réagit avec un produit contenant un anhydride, l'anhydride réagit de préférence avec la morpholine et l'excès peut être dosé par de l'acide chlorhydrique méthanolique standard.

La morpholine consommée (V) représentée par la différence de titration entre le blanc et l'échantillon est une mesure de la teneur en anhydride.

L'indice d'anhydride est calculé ainsi :

$$\frac{V \times N}{P \times 1000} \times 100 = f/100\ g$$

d'où $V = V_1 - V_2$

$V_1$ étant le volume de la solution d'acide chlorhydrique pour neutraliser la solution de morpholine, l'essai blanc

$V_2$ étant le volume de la solution d'acide pour neutraliser l'excès de morpholine n'ayant pas réagi avec l'échantillon.

N normalité de la morpholine

P poids en gramme de l'échantillon à doser.

La figure 23 donne la quantité de solution 0,49 N de morpholine consommée (V = 5 cc) pour 0,665 g (0,0025 mole) d'A.T.P.S.

Nous avons ainsi déterminé le nombre de fonctions anhydrides pour 100 g de produit.

| | | |
|---|---|---|
| Indice d'anhydride | Calc. | f/100 g = 0,375 |
| | Exp. | f/100 g = 0,368 |

.../

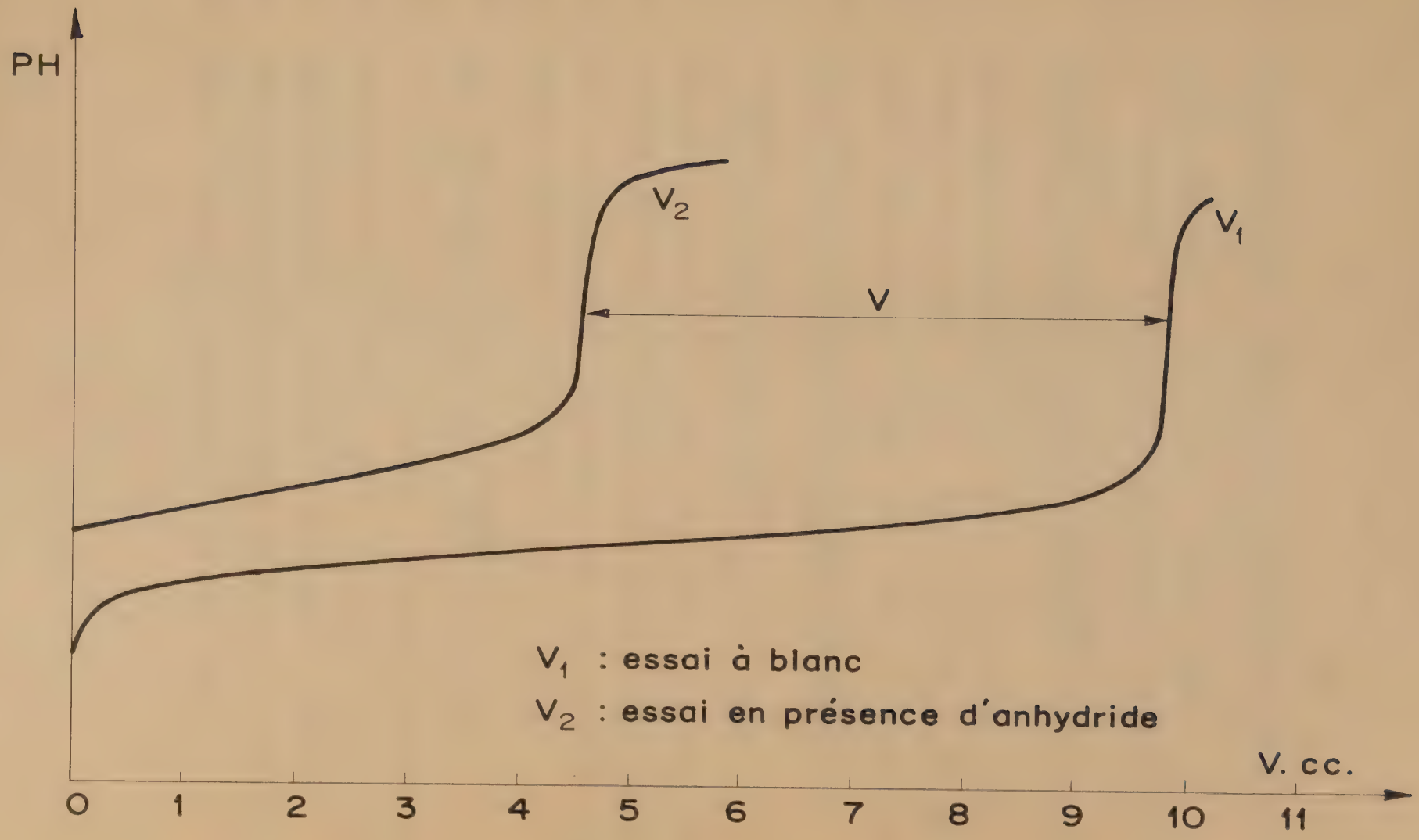



Fig. 23_ Dosage de fonction anhydride de l'A.T.P.S par la morpholine.

# BIBLIOGRAPHIE


(1) R.C. GUNDERSON, A.W. HART - Synthetic Lubricants, Reinhold Publishing Corp. Synthetic Lubricants - Reinhold Publishing Corp. (1962)

(2) SCHOLVEN-CHEMIE A.G. - Brev. Fr. n° 1 568 607 (1969)

(3) E.R. BRAITHWAITE - Lubrication and Lubricants,-Elsevier Publishing Comp. (1967

(4) G.J. SOUILLARD, J. DUCARME et Th. MENTEN de HORNE
Combustibles, lubrifiants et fluides auxiliaires pour aviation supersonique et hypersonique - AGARD Graph n° 108 (1970)

(5) RHEINPREUSSEN AKTIENGESELLSCHAFT - Brev. Fr. 1 436 248 (1966)

(6) STANDARD OIL DEVELOPMENT Company - Brev. U.S. n° 2 561 232 (1951)

(7) DEUTSCHE ERDÖL AKTIENGESELLSCHAFT - Brev. Neth. n° 6 510 534 (1966)

(8) G.N. FREIDLIN, S.M. ZHENODAROVA, A.P. CHUKUR and N.V. FOMINA
Traduit de Zhurnal obshchei Khimii, 32 (3), 792-4, (1962)

(9) S. MATSUDA, T. YAMANCHI and K. YAMANOVA
J. chem. Soc. Japan, ind. chem. sect., 58, 296-8 (1955)

(10) RHEINPREUSSEN AKTIENGESSELLSCHAFT - Brev. Ger. n° 1 230 511 (1966)

(11) RHEINPREUSSEN AKTIENGESSELLSCHAFT - Brev. Neth. n° 6 504 915 (1965)

(12) ESSO RESEARCH and ENGINEERING Company - Brev. Fr. 1 516 856 (1968)

(13) LUBRIZOL CORPORATION - Brev. U.S. n° 3 522 179 (1970)

(14) O.K. SMIRNOV, S.M. LEVI and A.I. RYBNIKOVA
Inst. Org. Polyprod. i Krositelii (1961) n° 2 168-78

(15) ESSO RESERACH and ENGINEERING Company - Brev. U.S. 3 287 268 (1966)

(16) ESSO RESEARCH and ENGINEERING Company - Brevet Fr. n° 2 008 163 (1970)

(17) MONSANTO CHEMICAL Company - Brev. Brit. n° 896 376 (1958)

(18) ESSO RESEARCH and ENGINEERING Company - Brev. U.S. n° 3 090 753 (1963)

(19) LUBRIZOL Corporation - Brev. Fr. n° 1 401 507 (1965)


.../

(20) LUBRIZOL Corporation - Brev. U.S. n° 3 533 945 (1970)

(21) MOBIL OIL Corporation - Brev. U.S. n° 3 485 858 (1969)

(22) ESSO RESEARCH and ENGINEERING Company - Brev. U.S. n° 3 248 187 (1966)

(23) MONSANTO Company - Brev. U.S. n° 3 155 685 (1964)

(24) F.M.C. Corporation - Brev. Brit. n° 990 795 (1962)

(25) KIRK-OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 19 - 499

(26) PURE OIL Company - Brevet U.S. n° 2 855 366 (1958)

(27) ANCHOR CHEMICAL Company Limited - Brev. U.S. n° 2 549 525 (1951)

(28) B. HUISGEN, R. GRASHEY et J. SAVERI
The Chemistry of Alkenes - Inters. Pub. (1964) chapitre 11, a) p. 878, b) p. 897

(29) K. ALDER, F. PASHER, A. SCHMITZ - Ber. 76 B, 27, (1943)

(30) H.P. KOCH - J. chem. Soc., 1111 (1948)

(31) R.T. ARNOLD, J.F. DOWDALL, J. Am. chem. Soc., 70, 2590, (1948)

(32) K. ALDER, H. SOLL - Ann. 565, 57-73, (1948)

(33) K. ALDER, H. SOLL - Ann. 566, 73-99, (1948)

(34) K. ALDER, H. SOLL, A. SCHMITZ - Ann. 565, 99-118, (1948)

(35) J. ROSS, A.I. GEBHART, J.F. GERECHT - J. Am. chem. Soc. 68, 1373, (1946)

(36) C.P.A. KAPPELMEIER, J.H. VAN der NEUT, W.R. VAN GOOV
Kunststoffe 40, 41-7, (1950)

(37) C. AGAMI, M. ANDRAC-TAUSSIG, C. JUSTIN, C. PREVOST
J. Soc. Chim., Mémoires n° 200, 1195, (1966)

(38) T.D. POPOVICH, O.L. GLAVATI, T.N. PLIEV - Neflekhimiya, 9 (6), 848-53, (1969)

(39) WEST VIRGINIA PULP and PAPER Company - Brev. U.S. n° 3 157 629 (1964)

(40) ESSO RESEARCH and ENGINEERING Company - Brev. Brit. n° 933 102 (1963)

(41) CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - Brev. Fr. n° 1 400 556 (1965)

(42) J.L. LANG, W.A. PAVELICH, H.D. CLAREY - J. Pol. Sci. 55, S 31, (1961)

(43) DOW CHEMICAL Company - Brev. U.S. n° 3 186 972 (1965)

.../

(44) PROCTER and GAMBLE Company - Brev. Brit. n° 1 073 323 (1966)

(45) R.M. JOSHI - Makromol. Chem. 53, 33-45, (1962)

(46) V.D. BRAUN, I.A. AZIZ EL SAYED, J. POMAKIS
Die Makromolekulare Chemie 224, 249-262 (1969)

(47) CHEVRON RESEARCH Company - Brev. U.S. n° 3 361 776 (1968)

(48) E.M. KHEIFETS, S.M. CHERNYAK, I.B. RAPOPORT, I.V. ZARUBINIR
Tr. Vses Nauch, Tekh. Soveshch Prisadkam Maslam, 2nd (1966), 90-95

(49) R.L. AUGUSTINE - Catalytic Hydrogenation, éd. Marcel Dekker, N.Y. (1965)

(50) A. WEISSBERGER - Technique of Organic Chem., Vol IV
Interscience Publishers Inc. N.Y. (1951), p. 495-540

(51) VEB SCHMIERSTOFFKOMBINAT ZEITZ - Brev. Fr. n° 2 044 322 (1971)

(52) Annual Book of A.S.T.M. Standards, Vol. 17, (1970)

(53) Annual Book of A.S.T.M. Standards, Vol. 17, (1965)

(54) J.L.E. GROFF - A B C du Graissage, éd. Technip Paris, (1961)

(55) S. SIGGIA - Quantitative Organic Analysis, éd. John Wiley and Sons, N.Y. (1963

-oOo-

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 11 janvier 1973

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

1 et 4, av. de Bois-Préau
92-RUEIL-MALMAISON
(Hauts-de-Seine) FRANCE
Tél. 967-11-10 et 17-66